

**Untersuchungen zur Homogenität von
Polymethylmethacrylat-Gelen dargestellt durch radikalische
Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Robert Scherf
aus der Hansestadt Osterburg (Altmark)

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:
16.10.2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2011 bis Juli 2015 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wilhelm Oppermann angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. Arnold Adam

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. Wilhelm Oppermann

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Eike G. Hübner

Name, Vorname: Scherf, Robert

Datum:

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Robert Scherf

Name, Vorname; Scherf, Robert

Datum:

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Robert Scherf

Teile der vorliegenden Arbeit wurden in folgender Publikation veröffentlicht:

R. Scherf, L. S. Müller, D. Grosch, E. G. Hübner, W. Oppermann *Polymer* **2015**, 58, 36

Danksagung

Zunächst bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wilhelm Oppermann für die Überlassung des interessanten Themas, die ausgezeichnete Betreuung während meines Promotionsstudiums und die Möglichkeit an vielen Fachtagungen teilzunehmen. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Eike. G. Hübner für die Übernahme des Koreferats und für zahlreiche fruchtbare Diskussionen.

Herrn Dr. Jörg Adams und Herrn Dr. Arne Langhoff danke ich für viele hilfreiche Ratschläge bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten. Ferner gilt mein besonderer Dank Frau Martina Heinz für die Durchführung der GPC-Messungen und Herrn Andreas Böttcher für die Anfertigung der zur Polymerisation benötigten Kunststoffblöcke. Des Weiteren bedanke ich mich bei Sören Rolf Kupiec, Kai Wolter, Florian Brandl, Philipp Sievers, Kai Hillrichs, Felix Lederle, Benjamin Fanselow, Katrin Kipker, Anna-Luiza Lücke, Peggy Illmann, Julian Halm, Lisa Sarah Müller und Daniel Grosch die im Rahmen von Seminarversuchen, Forschungspraktika und Bachelorarbeiten einen Beitrag zur Entstehung der vorliegenden Arbeit geleistet haben.

Ich möchte mich auch bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie, die bisher noch keine Erwähnung fanden, bedanken. Ich empfand die Arbeitsatmosphäre als stets sehr angenehm und werde die mit euch verbrachte Zeit immer in guter Erinnerung behalten.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Oma dafür, dass sie immer für mich da sind und mir auch in schwierigen Zeiten stets zur Seite stehen. Danke!

„Es ist im Leben wie im Schachspiel: Wir entwerfen einen Plan: Dieser bleibt jedoch bedingt durch das, was im Schachspiel dem Gegner, im Leben dem Schicksal, zu tun beliebt wird.“

Arthur Schopenhauer: *Aphorismen zur Lebensweisheit*, V, 48

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	3
2.1	Radikalische Polymerisationen	3
2.1.1	Konventionelle radikalische Polymerisation.....	6
2.1.2	Radikalische Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung	18
2.2	Polymernetzwerke und –gele	41
2.2.1	Einführung.....	41
2.2.2	Definition des Gelpunktes und die FLORY-STOCKMAYER-Theorie der Gelierung	42
2.2.3	Elastizität von Polymernetzwerken	45
2.2.4	Inhomogenitäten und Netzwerkdefekte	58
2.3	Netzwerkbildung bei der RDRP und der konventionellen radikalischen Polymerisation.....	76
3	Synthesen und Charakterisierungen	80
3.1	Voruntersuchungen: Lineare Polymere	81
3.1.1	Synthesen	81
3.1.2	Charakterisierungsmethoden	86
3.2	Polymergele.....	93
3.2.1	Synthesen	93
3.2.2	Charakterisierungsmethoden	98
4	Ergebnisse und Diskussion	111
4.1	Voruntersuchungen: Lineare Polymere	111
4.1.1	RAFT-Polymerisationen: Kontrollierte Umsetzung?.....	111
4.1.2	Vergleich mit der konventionellen Polymerisation.....	126
4.2	Polymergele.....	129
4.2.1	Synthesen mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt%	129
4.2.2	Variation der Monomerkonzentration	153
5	Zusammenfassung und Ausblick	162
6	Anhang: Bestimmung des Kohärenzfaktors β.....	167

7	Literaturverzeichnis	169
8	Verzeichnis der verwendeten Chemikalien.....	176
9	Verzeichnis der verwendeten Symbole.....	177
10	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	185

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die seit den 1980er Jahren entwickelten radikalischen Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung (engl. reversible-deactivation radical polymerization, RDRP)^[1], wie etwa die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (engl. reversible-addition-fragmentation chain-transfer polymerization, RAFT polymerization), sind eine der wichtigsten Entwicklungen auf dem Gebiet der Polymersynthese in den vergangenen Jahrzehnten. Wie es für radikalische Polymerisationen typisch ist, lassen sich mit ihnen eine Vielzahl von Vinylmonomeren umsetzen. Im Gegensatz zu den konventionellen Reaktionen ermöglichen sie dabei aber ein gleichmäßiges und gleichzeitiges Wachstum aller Polymerketten. Auf diese Weise können Produkte mit sehr engen Molmassenverteilungen gebildet werden. Zudem erlauben diese Reaktionen den Aufbau von Blockcopolymeren und Makromolekülen komplexer Architektur.^[2]

Eine der kompliziertesten Strukturen, die sich mit radikalischen Polymerisationen aufbauen lassen, sind Polymernetzwerke. Sie entstehen beispielsweise bei der Copolymerisation eines Monovinyl- und eines Divinylmonomers. Im Fall von konventionellen radikalischen Polymerisationen weisen die Netzwerke allerdings viele Defekte und eine sehr inhomogene Struktur auf. Der Grund ist eine langsame Initiierung und ein schnelles Kettenwachstum.^[3–6]

Arbeiten von IDE und FUKUDA am Ende der 1990er Jahre führten zu der Vermutung, dass durch eine RDRP homogenere Netzwerke zugänglich sind.^[3,4] Es wurde angenommen, dass durch die Bildung der Polymerketten zu Beginn der Umsetzung und der stets nur sehr kurzzeitigen Aktivierung der Makromoleküle, die sich zumeist in einem schlafenden Zustand befinden, die Vernetzung vollkommen zufällig, statistisch erfolgen sollte. Intramolekulare Cyclisierung, welche bei konventionellen Polymerisationen zur Bildung von Mikrogelen und letztendlich inhomogenen Netzwerken führt, sollte in deutlich geringerem Maße auftreten.^[3–6] Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, dieses Modell hinsichtlich der Homogenität der Netzwerke zu überprüfen.

Bisherige Untersuchungen, die für das beschriebene Modell sprechen, stützen sich zumeist auf eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der FLORY-STOCKMAYER-Theorie als dies bei konventionellen Polymerisationen beobachtet wird.^[3–12] Es gibt jedoch Zweifel, ob dieser kinetischen Befund Schlussfolgerungen bezüglich der Homogenität der Netzwerke erlaubt.^[13] Tatsächlich experimentell ermittelt wurde diese nur in wenigen publizierten Arbeiten. Üblicherweise wurde dann mittels dynamisch-mechanischer Analysen die Breite des

Glasübergangsbereichs als Maß für die Homogenität bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind jedoch widersprüchlich.^[13–16] Einen anderen Ansatz verfolgten NORISUYE et al., die zeitaufgelöste dynamische Lichtstreuexperimente durchführten. Sie interpretierten ihre Ergebnisse entsprechend des obigen Modells, konnten jedoch die Homogenität der Netzwerke nicht bestimmen.^[17]

Im Rahmen dieser Arbeit werden dynamischen Lichtstreuexperimente (DLS) nach der ursprünglich von JOOSTEN et al. entwickelten, partiell heterodyn Methode betrachtet.^[18] Damit kann die Inhomogenität der dargestellten Netzwerke direkt ermittelt werden. Als Maß dazu dient der relative Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente am Streulicht.^[19,20] Charakterisiert werden Gele, die sich aus einer RAFT-Copolymerisation von Methylmethacrylat (MMA) und Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) ergeben. Neben der DLS wird auch die Rheometrie eingesetzt sowie der Quellungsgrad der Gele bestimmt. Teile der vorliegenden Arbeit wurden auch bereits in der Fachzeitschrift Polymer veröffentlicht.^[21]

2 Theoretische Grundlagen

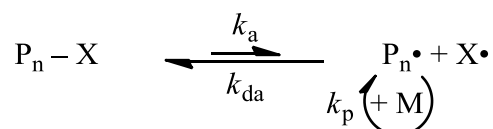
2.1 Radikalische Polymerisationen

Konventionelle radikalische Polymerisationen sind großtechnisch von hoher Bedeutung. Mit ihnen lassen sich viele wichtige Polymere herstellen, beispielsweise Polyethylen (LDPE), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC), Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polymethylmethacrylat (PMMA).^[2,22–24]

Neben einer großen Zahl von Monomeren, die eingesetzt werden können, bieten diese Polyreaktionen noch weitere Vorteile bei der technischen Umsetzung. So lassen sie sich in Substanz, in Lösung, in der Gasphase oder auch als Suspensions- und Emulsionspolymerisationen durchführen und werden durch Verunreinigungen nicht so sehr beeinflusst wie etwa die ionischen Polymerisationen. Des Weiteren werden bereits bei kleinen Umsätzen Produkte mit hohen Molmassen erhalten. Allerdings weisen sie auch einige Nachteile auf, beispielsweise eine geringe Stereokontrolle und die Bildung von Produkten mit einer sehr breiten Molmassenverteilung, also hohem Polymolekularitätsindex (engl. polydispersity index, PDI, siehe Abschnitt 2.1.1.3). Außerdem ermöglichen sie zwar die Darstellung einer Vielzahl von Copolymeren, Blockcopolymere sind durch konventionelle radikalische Polymerisationen aber nicht zugänglich.^[2,22,23]

Es wäre vorteilhaft, die Vielseitigkeit der konventionellen radikalischen Polymerisation mit der Darstellung von Blockcopolymeren und Polymeren geringer Polymolekularität zu kombinieren. Ein wichtiges Konzept dafür wurde zu Beginn der 1980er Jahre entwickelt. Um Polymere mit definierten Endgruppen zu erhalten, schlugen OTSU und YOSHIDA 1982 für radikalische Polymerisationen die Verwendung von Initiatoren vor, die gleichzeitig als Kettenüberträger und als Agenzien zum Kettenabbruch fungieren konnten. Sie bezeichneten diese Verbindungen als Iniferter (engl. initiator-transfer agent-terminator).^[25] Zusammen mit Tazaki zeigten sie weiterhin, dass die Verwendung solcher Iniferter in einigen Fällen zu einem kontrollierten Wachstum der Polymerketten führte. Bei der Umsetzung von Methylmethacrylat (MMA) mit Triphenylmethylazobenzol als Iniferter stieg die Molmasse des Polymers beispielsweise linear mit dem Umsatz an und ein Blockcopolymer aus MMA und Styrol konnte gebildet werden.^[26,27] Die Gruppe um OTSU stellte ein allgemeines Modell für solche kontrollierten radikalischen Polymerisationen in homogener Phase auf (von ihnen damals noch als lebende radikalische Polymerisationen bezeichnet, in Anlehnung an die

ionischen lebenden Polymerisationen). Dieses Modell beruhte auf einer reversiblen Bindungsspaltung einer Polymerkette P_n-X in ein Makroradikal $P_n\cdot$ und ein niedermolekulares stabiles Radikal $X\cdot$. Dieses kann das Wachstum einer neuen Polymerkette nicht initiieren, das Makroradikal kann allerdings weitere Monomermoleküle M anlagern.^[26] Schema 1 verdeutlicht dieses Modell in einer heute üblichen Darstellung, wobei k_a , k_{da} und k_p die Geschwindigkeitskonstanten der Aktivierung, der Desaktivierung und des Kettenwachstums sind.



Schema 1 Modell einer kontrollierten radikalischen Polymerisation^[2]

Heute sind viele radikalische Polymerisationen bekannt, die auf einer reversiblen Aktivierung/Desaktivierung von Makroradikalen beruhen. So wurde bereits 1983 ein Patent von SOLOMON, RIZZARDO und CACIOLI angemeldet, in welchem sie die Durchführung von radikalischen Polymerisationen unter Verwendung von Alkoxyaminen als Initiatoren beschrieben.^[28] Diese Polymerisationen sind heute als Aminoxy-vermittelte radikalische Polymerisationen (engl. aminoxy-mediated radical polymerization, AMRP^[1]) bekannt und gehören zu den wichtigsten kontrolliert verlaufenden radikalischen Polymerisationen. Wie SOLOMON et al. bereits ausführten, können die Alkoxyamine dabei auch *in situ* unter Verwendung eines konventionellen Radikalstarters und eines stabilen Aminoxyradikals erzeugt werden.^[28] Auf diese Weise gelangen GEORGES et al. 1993 die Synthese von Polystyrol mit geringer Polymolekularität.^[29] Eine gute Zusammenfassung zur Entwicklung der aminoxy-vermittelten radikalischen Polymerisationen findet sich auch in einem Artikel von AUDRAN et al.^[30]

In den 1990er Jahren wurden weitere radikalische Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung entwickelt, beispielsweise Polymerisationen unter Verwendung von Cobaltporphyrinkomplexen^[31] (Cobalt-vermittelte radikalische Polymerisation, engl. cobalt-mediated radical polymerization, CMRP^[1]) und die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (engl. atom-transfer radical polymerization, ATRP). Letztere beruht auf der Übertragung eines Atoms oder einer Atomgruppe auf einen metallorganischen Komplex. Sie wurde 1995 erstmals fast zeitgleich von WANG und MATYJASZEWSKI^[32] und einer Gruppe um SAWAMOTO^[33] beschrieben. Bei diesen Reaktionen (CMRP, ATRP) bilden sich Metallkomplexe als stabile niedermolekulare Verbindungen bei der Kettenreaktivierung.

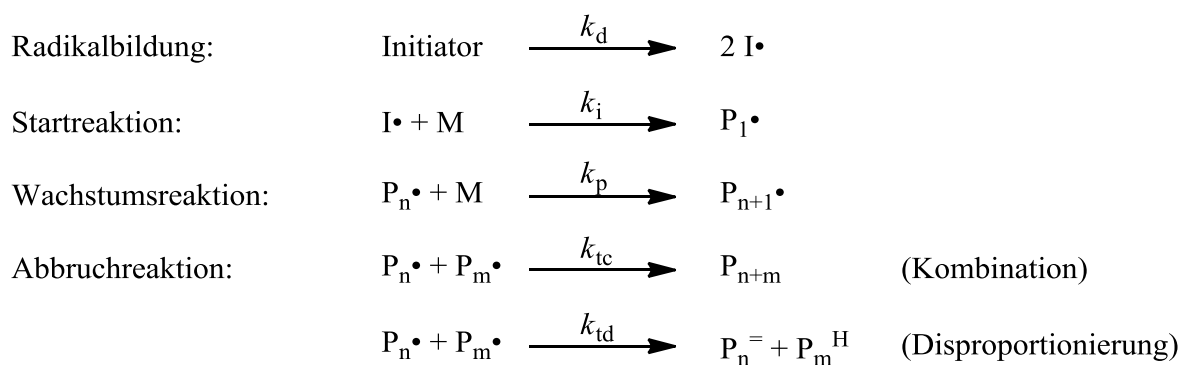
1998 wurde schließlich die Entwicklung der reversiblen Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (engl. reversible-addition-fragmentation chain-transfer polymerization, RAFT polymerization), mit Thiocarbonylthio-Verbindungen, durch eine australische Gruppe um MOAD, RIZZARDO und THANG veröffentlicht.^[34] Sie verwendeten als Transferagenzien hauptsächlich Dithioester und Trithiocarbonate. Ähnliche Reaktionen mit Xanthaten wurden etwa zur gleichen Zeit von einer anderen Forschungsgruppe beschrieben.^[35] Letztere werden oft als MADIX (Design von Makromolekülen durch den Austausch von Xanthaten, engl. macromolecular design via the interchange of xanthates) bezeichnet, sind aber eine Variante der RAFT-Polymerisation.^[36] Bei diesen Reaktionen wird kein stabiles Radikal bei der Aktivierung einer Kette gebildet, vielmehr basiert die RAFT-Polymerisation auf dem reversiblen Austausch einer Atomgruppe zwischen den Polymerketten.^[2] Einen Überblick über die Entwicklung der verschiedenen radikalischen Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung geben unter anderem Artikel von OTSU^[37], FISCHER^[38], POLI^[39] und MATYJASZEWSKI^[2], letzterer erschienen in einem Sammelwerk zu kontrollierten und lebenden Polymerisationen.

Bereits vor der Entwicklung des Iniferter-Konzepts waren einige Systeme bekannt, die trotz eines radikalischen Mechanismus Merkmale eines kontrollierten Kettenwachstums aufwiesen und teilweise die Bildung von Blockcopolymeren erlaubten.^[26] Möglich war dies beispielsweise bei einigen Emulsionspolymerisationen, die entweder durch UV-Licht^[40] oder durch ein System aus oxidiertem Polypropylen und Triethylentetramin^[41–43] initiiert wurden. In homogener Phase waren unter anderem Reaktionen mit Chromacetat und Dibenzoylperoxid bekannt.^[44,45] Das von der Gruppe um OTSU aufgestellte allgemeine Modell und die AMRP können aber als Ausgangspunkt für die Entwicklung der zahlreichen, heute bekannten kontrollierten radikalischen Polymerisationen betrachtet werden. Diese unter einer reversiblen Aktivierung/Desaktivierung von Makroradikalen erfolgenden Polymerisationen werden im Folgenden unter dem Oberbegriff radikalische Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung (engl. reversible-deactivation radical polymerization, RDRP^[1]) zusammengefasst. Radikalische Polymerisationen, die nach einem gewöhnlichen Kettenwachstumsmechanismus ohne einen reversiblen Desaktivierungsschritt erfolgen, werden zur Unterscheidung konventionelle radikalische Polymerisationen genannt.

2.1.1 Konventionelle radikalische Polymerisation

2.1.1.1 Mechanismus

Die konventionelle radikalische Polymerisation ist eine Kettenwachstumspolymerisation. Sie gliedert sich, wie in Schema 2 dargestellt, mechanistisch in die Schritte: Radikalbildung, meist durch den Zerfall eines Initiatormoleküls in Primärradikale $I\bullet$, Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch mit den Geschwindigkeitskonstanten k_d , k_i , k_p und k_t . Die Abbruchreaktion erfolgt hauptsächlich als Kombination (k_{tc}) oder Disproportionierung (k_{td}). Während sich bei der Kombination zwei Makroradikale unter Bildung einer kovalenten Bindung zusammenlagern und eine Polymerkette P_{n+m} entsteht, liegen nach der Disproportionierung, die durch die Übertragung eines Wasserstoffatoms erfolgt, zwei Polymerketten, $P_n^=$ und P_m^H , vor. Erstere trägt eine Doppelbindung am Kettenende. Die so entstehenden Polymerketten weisen keine Radikalfunktion mehr auf und können somit keine weiteren Monomere anlagern. Neben den in Schema 2 dargestellten Reaktionsschritten können auch Kettenübertragungen auftreten. Bei diesen wird die Radikalfunktion auf ein Monomer-, Initiator- oder Lösungsmittelmolekül, beziehungsweise auf bereits gebildete Polymerketten übertragen. Manchmal werden auch so genannte „Regler“ als Kettenüberträger hinzugefügt, um die Molmasse des Produktes herabzusetzen.^[2,22–24,46]



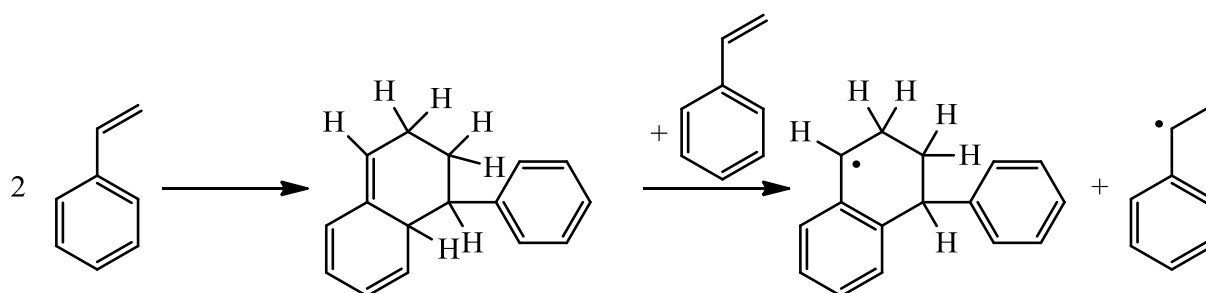
Schema 2 Mechanismus der konventionellen radikalischen Polymerisation.^[2]

Es gibt weitere Polymerisationen, die nach einem radikalischen Mechanismus ablaufen, allerdings Stufenwachstumsreaktionen sind.^[22] Ein bekanntes Beispiel ist die Thiol-En-Polymerisation,^[19] welche gemäß der International Union of Pure and Applyed Chemistry (IUPAC)^[46] als Polyaddition oder genauer als Kettenreaktionspolyaddition klassifiziert wird. Da sich der Begriff „radikalische Polymerisation“ entsprechend der IUPAC^[46] auf

Kettenwachstumspolymerisationen bezieht, sind derartige Reaktionen keine radikalische Polymerisationen. Sie sollen in der vorliegenden Arbeit daher nicht näher betrachtet werden.

2.1.1.1.1 Radikalbildung und Startreaktion

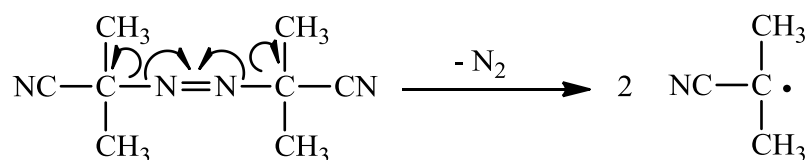
Die Bildung der für den Kettenstart erforderlichen Radikale kann auf verschiedene Weise erfolgen. Bei einigen Monomeren können thermische Polymerisationen auftreten, also Polymerisationen unter Ausschluss von Sauerstoff, Lichteinstrahlung und jeglicher anderer Initiatoren. Die Radikale werden in diesem Fall durch Reaktionen der Monomermoleküle untereinander gebildet. Für die thermische Polymerisation von Styrol wurde von MAYO^[47] beispielsweise ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem sich über eine Diels-Alder-Reaktion zunächst 1-Phenyl-1,2,3,8a-Tetrahydro-naphthalin bildet. Dieses reagiert dann mit einem weiteren Styrolmolekül unter Übertragung eines Wasserstoffatoms. So entstehen zwei Radikale, welche das Kettenwachstum initiieren können. Dieser in Schema 3 dargestellte Mechanismus wurde später durch Simulationen von PRYOR und COCO^[48] bestätigt.^[22,23]



Schema 3 Radikalbildung bei der thermischen Polymerisation von Styrol^[22,23,47,48]

Auch für Methylmethacrylat ist eine thermische Polymerisation bekannt, deren Mechanismus allerdings nicht geklärt ist. Sie erfolgt deutlich langsamer als bei Styrol. Unterhalb von 60 °C ist die thermische Radikalbildung bereits so gering, dass die entstehenden Radikale fast ausschließlich auf die natürliche radioaktive Strahlung zurückgeführt werden können.^[22,49]

Da die Bildung der Radikale bei der thermischen Polymerisation meist sehr langsam ist, werden üblicherweise Initiatoren eingesetzt. Der Zerfall dieser Initiatoren kann auf unterschiedliche Weise herbeigeführt werden. Häufig werden thermische Initiatoren verwendet, die sich bei ausreichend hohen Temperaturen zersetzen, so beispielsweise Peroxide, wie das Dibenzoylperoxid (BPO), oder Azoverbindungen, wie das 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN).^[2,22–24] Der Zerfall von Letzterem ist in Schema 4 dargestellt.



Schema 4 Zerfall von AIBN zu 2-Cyanoisopropylradikalen^[22–24]

Die Zerfallsgeschwindigkeiten dieser Initiatoren werden nicht nur von der Temperatur bestimmt, sondern können auch in hohem Maße vom verwendeten Lösungsmittel abhängen. Beim AIBN wird im Allgemeinen allerdings von einem geringen Einfluss ausgegangen.^[22] Dessen Geschwindigkeitskonstante für den thermischen Zerfall liegt bei einer Temperatur von 60 °C für verschiedene Ester als Lösungsmittel in der Größenordnung von 10^{-5} s^{-1} . In Methylmethacrylat wurde beispielsweise ein Wert von $k_d = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ^[50] und in Ethylacetat von $k_d = 9.36 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ^[51,52] bestimmt. Der Zerfall des Initiators erfolgt meist deutlich langsamer als die anschließende Startreaktion,^[2,23,24] bei der die gebildeten Primärradikale ein Monomermolekül anlagern (vgl. Schema 2).

Nicht alle Primärradikale bedingen tatsächlich einen Kettenstart. Grund ist hauptsächlich der so genannte Käfigeffekt der Lösungsmittel- oder Monomermoleküle, der zunächst verhindert, dass sich die Radikale voneinander entfernen. Er erhöht unmittelbar nach dem Zerfall des Initiators die Wahrscheinlichkeit für Reaktionen der Primärradikale untereinander. Häufig treten Kombinationen oder Disproportionierungen auf.^[2,22–24] Bei AIBN können so die in Abbildung 1 dargestellten Verbindungen aus den 2-Cyanoisopropylradikalen gebildet werden. Die Disproportionierung unter Bildung von Isobutyronitril und Methacrylnitril erfolgt in diesem Fall mit geringerer Wahrscheinlichkeit. SERELIS und SOLOMON zeigten, dass etwa 90% der Reaktionen Kombinationsreaktionen sind.^[53] Als Kombinationsprodukt kann sich neben dem Tetramethylsuccinonitril dabei auch ein Ketenimin bilden, welches sich aus der mesomeren Grenzstruktur des Radikals ergibt. Es kann wieder in 2-Cyanoisopropylradikale zerfallen. Das bei der Disproportionierung entstehende Methacrylnitril wird als Comonomer in die Polymerketten eingebaut.^[22,54,55]

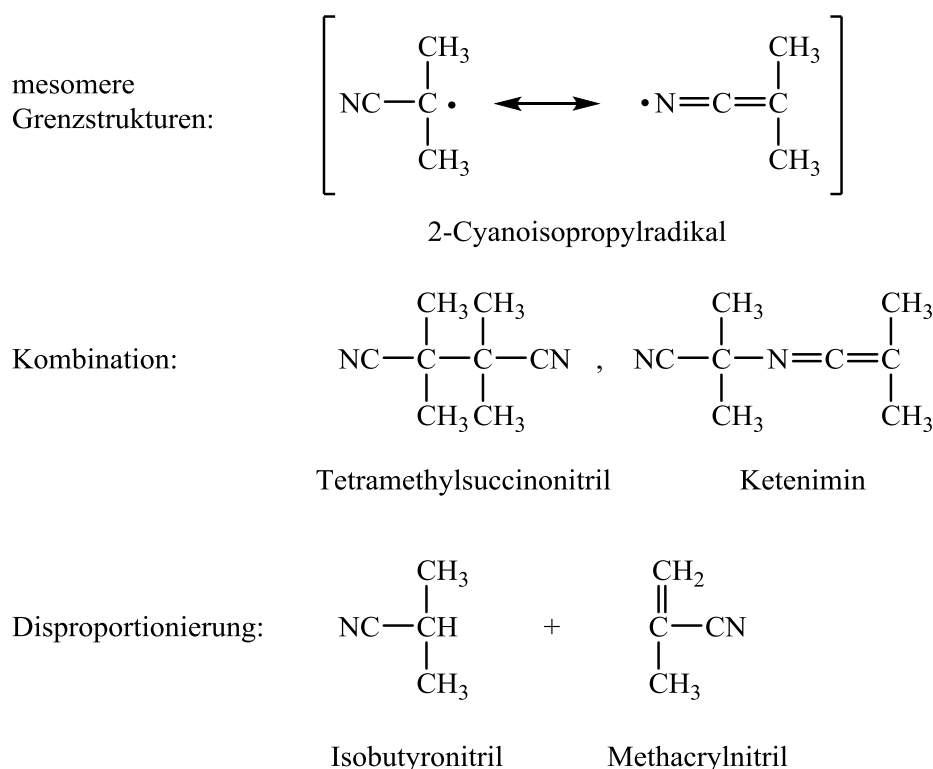
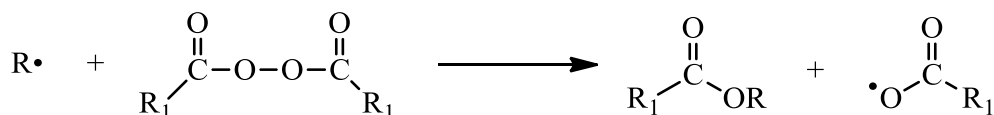


Abbildung 1 Mesomere Grenzstrukturen sowie Kombinations- und Disproportionierungsprodukte des 2-Cyanoisopropylradikals^[22,55]

Die Radikalausbeute f beschreibt den Anteil der Radikale, die zur Startreaktion beitragen. Eine genaue Angabe von Radikalausbeuten für verschiedene Initiatoren ist aber oft schwierig. Sie hängen stark von der Viskosität des Reaktionsmediums ab^[56], weshalb sie nicht nur vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst werden, sondern zudem, wie beispielsweise von MOAD et al.^[55] und SHEN et al.^[57] gezeigt, mit fortschreitendem Umsatz des Monomers sinken.^[2,22,23] Für AIBN werden in der Literatur zumeist Werte im Bereich von etwa 0.5 – 0.7^[22,23,55,58] angegeben.

Bisher wurde der thermische Zerfall der Initiatoren betrachtet, welcher monomolekular erfolgt. Bei einigen Initiatoren kann die Zersetzung aber auch durch eine Nebenreaktion mit bereits gebildeten Primär- und Makroradikalen erfolgen. Bei Peroxiden ist solch ein induzierter Zerfall bekannt (vgl. Schema 5). Er kann ebenfalls durch die Zugabe bestimmter Verbindungen, beispielsweise von Aminen, oder aufgrund von Reaktionen mit dem Lösungsmittel auftreten, weshalb beispielsweise die Zerfallsgeschwindigkeit des BPO stärker vom Lösungsmittel abhängt als die des AIBN. Neben dem Anstieg der Zerfallsgeschwindigkeit bewirkt solch ein induzierter Zerfall eine weitere Reduzierung der Radikalausbeute.^[22–24] Im Fall des AIBN konnten MOAD et al. bei der Polymerisation von Styrol Kettenübertragungen zum Initiator und einen damit verbundenen induzierten Zerfall

nicht beobachten.^[54] Einige andere Autoren, wie beispielsweise PRYOR und FISKE, stellten hingegen eine Kettenübertragung fest.^[59] Ebenso wurde bei der Polymerisation von Methylmethacrylat teils kein induzierter Zerfall des AIBN beobachtet,^[60] während andere Quellen^[61] davon ausgehen, dass dieser auftritt.



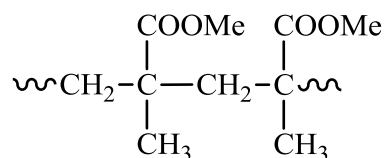
Schema 5 Induzierter Zerfall eines Peroxids^[23,24]

Neben den sich thermisch zersetzenden Verbindungen sind weiterhin Photo- und Redoxinitiatoren bekannt. Diese ermöglichen die Radikalbildung bei niedrigeren Temperaturen. So kann beispielsweise der Zerfall von AIBN ebenfalls durch Einwirkung ultravioletter Strahlung erfolgen. Als Redoxinitiatoren werden unter anderem Peroxide, wie das Kaliumperoxodisulfat, eingesetzt, welche sich in Gegenwart von Eisensalzen zersetzen.^[2,22–24]

Nach der Bildung der Radikale erfolgt der Kettenstart, bei dem die Primärradikale ein Monermolekül anlagern. Diese Startreaktion ist oft regioselektiv. Bei Vinylmonomeren findet die Umsetzung der Primärradikale mit dem Monomer hauptsächlich am weniger substituierten β -Kohlenstoffatom statt, da diese Position sterisch weniger gehindert ist und die entstehenden Radikale von den Substituenten am α -Kohlenstoffatom stabilisiert werden. In geringerem Umfang erfolgt auch die Anlagerung an das α -Kohlenstoffatom oder die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von diesem.^[2,22–24] Außer in letzterem Fall liegen die Primärradikale nach der Reaktion als Endgruppen in den Polymerketten vor. Bei Verwendung von AIBN sollten deshalb 2-Cyanoisopropyl- und Keteniminyl-Endgruppen auftreten. Allerdings konnten unter anderem MOAD et al. die Keteniminyl-Endgruppen bei der Polymerisation von Styrol in Substanz nicht nachweisen.^[54]

2.1.1.1.2 Wachstumsreaktion

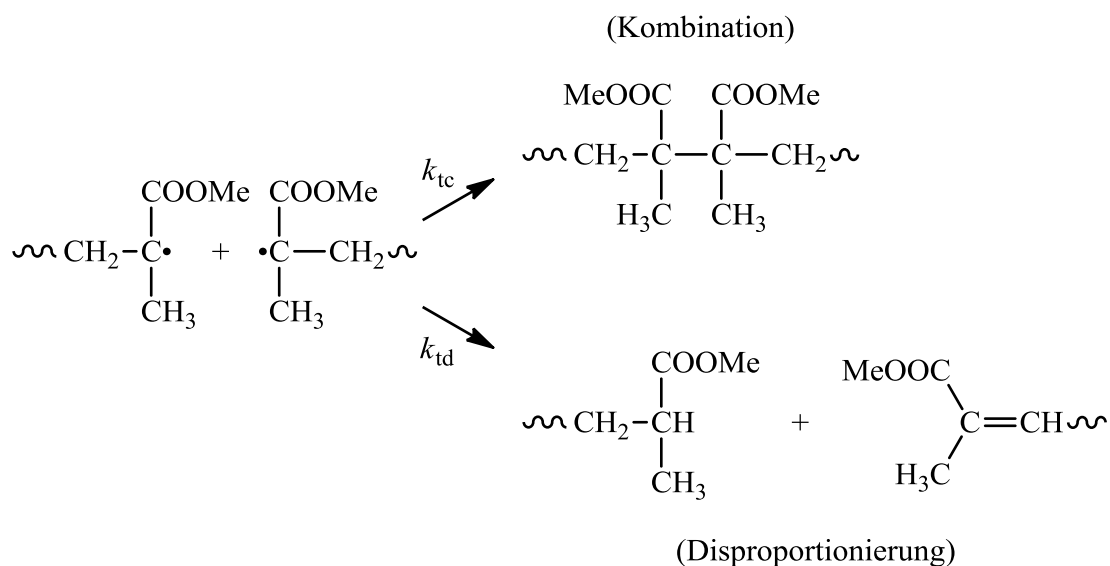
Beim Kettenwachstum kommt es zur Addition weiterer Monermoleküle an die nach der Startreaktion vorliegenden Radikale, so dass Makroradikale entstehen. Genau wie bei der Start- erfolgt auch bei der Wachstumsreaktion die Anlagerung meist am geringer substituierten Kohlenstoffatom des Monomers. Die Polymere weisen deshalb überwiegend eine Kopf-Schwanz-Struktur auf.^[2,22–24]

**Abbildung 2** Kopf-Schwanz-Struktur im PMMA

Geschwindigkeitskonstanten für die Wachstumsreaktion liegen meist in der Größenordnung von $k_p = 10\text{-}10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Sie werden maßgeblich von der Stabilität des Radikals beeinflusst. Je stabiler es ist, desto kleiner ist die Geschwindigkeitskonstante. Sie hängt weiterhin vom verwendeten Lösungsmittel ab, allerdings ist dieser Effekt bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei der Polymerisation von Methylmethacrylat beobachtet man in der Regel nur einen geringen Einfluss des Lösungsmittels.^[2,22,23] Mit fortschreitendem Umsatz kann sich die Geschwindigkeitskonstante ändern. Beispielsweise stellten SHEN et al. für die Substanzpolymerisation von MMA bei größeren Umsätzen zunächst ein schwaches und später ein stärkeres Absinken von k_p fest.^[57] Zu Beginn der Reaktion änderte sich k_p hingegen kaum. Sie führten ihre Beobachtungen auf den Geleffekt^[22–24] und das Erreichen des Glaszustandes zurück. Im Bereich kleinerer Umsätze bestimmten sie für die Substanzpolymerisation von MMA bei 60 °C einen Wert von $k_p = 670 \pm 30 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[52,57].

2.1.1.1.3 Abbruchreaktion

Die Reaktion zweier Makroradikale überführt diese irreversibel in Polymerketten, die keine Radikalfunktionen mehr tragen und somit nicht weiter wachsen. Durch diese Abbruchreaktion werden folglich Radikale verbraucht. Wie bereits in Schema 2 dargestellt, kann der Kettenabbruch entweder durch Kombination oder durch Disproportionierung erfolgen.^[2,22–24] Beide Reaktionen sind am Beispiel der Polymerisation von MMA in Schema 6 noch einmal dargestellt.



Schema 6 Kombinations- und Disproportionierungsabbruch bei der Polymerisation von MMA

In welchem Verhältnis die beiden Abbruchmechanismen auftreten, wird maßgeblich von der Struktur der Radikale am Kettenende bestimmt. Bei monosubstituierten Monomeren, wie Styrol, überwiegt der Abbruch durch Kombination. Beim MMA ist hingegen die Disproportionierung wahrscheinlicher, da die Radikale zwei Substituenten tragen und die Kombination aus sterischen Gründen ungünstiger ist.^[2] Wie BUBACK et al. zeigten, gibt es bei der Polymerisation von MMA eine starke Streuung der in der Literatur angegebenen Werte.^[62] Sie verwendeten daher die Massenspektrometrie, um verlässlichere Daten zu erhalten. Mit dieser Methode konnten ALGHAMDI und RUSSELL für die Polymerisation von MMA in Benzol bei 85 °C, unter Verwendung von AIBN als Initiator, ein Verhältnis von $k_{td}/(k_{td} + k_{tc}) = 0.58 \pm 0.10$ bestimmen.^[63] Weiterhin zeigten sie, dass der verwendete Initiator und die Initiatorkonzentration kaum einen Einfluss ausüben. Wie sich die Temperatur auf den bevorzugten Abbruchmechanismus auswirkt, ist noch nicht abschließend geklärt. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass der Disproportionierungsabbruch bei höheren Temperaturen wahrscheinlicher wird, da er eine größere Aktivierungsenergie erfordert.^[22,23] Neuere Untersuchungen zur Polymerisation von MMA deuten aber möglicherweise darauf hin, dass ein umgekehrter Effekt vorliegt.^[62]

Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_t der Abbruchreaktion, die sich aus der Summe von k_{tc} (Kombination) und k_{td} (Disproportionierung) ergibt,^[24] hängt stark von der Viskosität des Reaktionsmediums,^[2,23] und damit vom Umsatz, ab, wie beispielsweise SHEN et al.^[57] zeigten. Ebenso wird eine Abhängigkeit von der Kettenlänge angenommen.^[2] Für die Substanzpolymerisation von MMA bei 60 °C erhielten SHEN et al. zu Beginn der Umsetzung einen Wert von $k_t = 2,2 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.^[52,57] Die Geschwindigkeitskonstante des

Kettenabbruchs ist also um einige Größenordnungen höher als die des Kettenwachstums. Da aber die Konzentration der Monomere verglichen mit der Radikalkonzentration ebenfalls deutlich größer ist, werden dennoch Polymerketten mit hohen Molmassen gebildet.^[22,23]

Bisher wurden Kettenabbrüche durch Reaktionen zwischen zwei Makroradikalen betrachtet. Kettenabbrüche können aber auch durch Reaktionen mit Primärradikalen auftreten, vor allem wenn die Initiatorkonzentration hoch ist.^[22,23]

2.1.1.1.4 Kettenübertragung

Bei Übertragungsreaktionen geht die Radikalfunktion eines Makromoleküls auf eine andere Spezies über. Mögliche Reaktionspartner sind das Lösungsmittel, das Monomer, der Initiator oder auch andere Polymerketten. Wie bei der Abbruchreaktion wird das Makroradikal in eine nichtwachsende Polymerkette überführt. Das bei der Übertragung neu gebildete Radikal kann aber zumeist weitere Monomermoleküle anlagern und das Kettenwachstum fortsetzen. Im Unterschied zur Abbruchreaktion werden dementsprechend keine Radikale verbraucht, allerdings die mittlere Molmasse und die Molmassenverteilung beeinflusst. Üblicherweise erfolgt die Reaktion unter Austausch eines Wasserstoff- oder Halogenatoms, wie es am Beispiel der Übertragung auf ein Mercaptan in Schema 7 dargestellt ist. Solche Mercaptane werden häufig als Regler eingesetzt um die Molmassen der Produkte für bestimmte technische Anwendungen einzustellen.^[2,22–24]



Schema 7 Übertragung auf ein Mercaptan^[23]

Um Kettenübertragungen vergleichen zu können, wurden Übertragungskonstanten $C_{tr,x}$ definiert. Diese beschreiben das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Übertragung $k_{tr,x}$ und Wachstum k_p . Wobei das x für die jeweilige Spezies (Initiator, Monomer ...) steht, auf welche die Radikalfunktion übergeht.^[22–24]

$$C_{tr,x} = \frac{k_{tr,x}}{k_p} \quad (1)$$

Für die Polymerisation von Methylmethacrylat wurden beispielsweise bei 60 °C für die Kettenübertragung zum Monomer Werte im Bereich von $C_{tr,M} = 0,7 - 1,8 \cdot 10^{-5}$ ^[52] erhalten.

Für die Übertragung zum Polymer (PMMA) sind die Konstanten etwas größer. Sie liegen bei etwa $C_{tr,P} = 1 - 21 \cdot 10^{-5}$.^[52] Letztere Reaktionen führen zu Kettenverzweigungen.^[2,22–24]

Für Initiatoren sind die Übertragungskonstanten teilweise deutlich größer.^[52] Diese Kettenübertragungen sollten dennoch in der Regel nur bei relativ hohen Initiatorkonzentrationen auftreten, da die Wachstumsreaktion, aufgrund des großen Überschusses an Monomer, deutlich schneller erfolgt. Wie bereits erwähnt, ist es im Fall des AIBN umstritten, ob eine Übertragung zum Initiator überhaupt stattfindet.^[54,59–61]

Die hier vorgestellten Kettenübertragungen sind irreversibel. Wie später gezeigt werden soll, gibt es auch Transferagenzien, welche einen reversiblen Austausch der Radikalfunktion zwischen Polymerketten ermöglichen (vgl. Kapitel 2.1.2.4). Dies stellt eine Möglichkeit dar, radikalische Polymerisationen zu kontrollieren und ein gleichmäßiges Wachstum der Polymerketten zu erhalten.

2.1.1.2 Kinetik

Zur vereinfachten Beschreibung der Kinetik von konventionellen radikalischen Polymerisationen wird von einer stationären Konzentration der Makroradikale ausgegangen. Ihre Bildung erfolgt mit gleicher Geschwindigkeit wie der Kettenabbruch. Geschwindigkeitsbestimmend für die Entstehung der Radikale ist dabei der Zerfall des Initiators und nicht die Startreaktion. Damit lässt sich ein einfacher Ausdruck für die Polymerisationsgeschwindigkeit herleiten.^[22–24] Zunächst gilt aufgrund der Stationarität:

$$\frac{d[P\bullet]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] - k_t \cdot [P\bullet]^2 = 0 \quad (2)$$

Dabei sind $[P\bullet]$ und $[I]$ die Konzentrationen der Makroradikale und des Initiators, t ist die Zeit. Durch Umstellen ergibt sich:

$$[P\bullet] = \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d}{k_t} \cdot [I] \right)^{1/2} \quad (3)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz der Wachstumsreaktion lautet:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P\bullet] \cdot [M] \quad (4)$$

$[M]$ ist hier die Konzentration des Monomers. Durch Einsetzen der Makroradikalkonzentration erhält man schließlich für die Geschwindigkeit der Polymerisation $-d[M]/dt$:^[2,22–24]

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2} \cdot [I]^{1/2} \cdot [M] \quad (5)$$

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist der Monomerkonzentration und der Wurzel aus der Initiatorkonzentration proportional. Unter der Annahme, dass die Konzentration des Initiators konstant ist, da sich dieser nur sehr langsam zersetzt, ergibt sich durch Integration:^[22]

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = k_p \cdot \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d}{k_t} \right)^{1/2} \cdot [I]_0^{1/2} \cdot t \quad (6)$$

Dabei sind $[M]_0$ und $[I]_0$ die Konzentrationen von Monomer und Initiator zu Beginn der Reaktion. Aus Gleichung (6) wird deutlich, dass bei Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit t eine Ursprungsgerade erhalten werden sollte.

Der einfache Ausdruck für die Polymerisationsgeschwindigkeit in Gleichung (5) ist neben der Stationarität der Makroradikalkonzentration noch an einige weitere Bedingungen geknüpft.^[22–24] Man nimmt beispielsweise an, dass der Umsatz des Monomers nur aufgrund der Wachstumsreaktion erfolgt, die Reaktivität der Makroradikale unabhängig von der Kettenlänge ist, kein induzierter Zerfall des Initiators auftritt und Kettenabbrüche ausschließlich durch Reaktionen von Makroradikalen untereinander stattfinden. Kettenabbrüche mit Primärradikalen und Kettenübertragungen werden nicht berücksichtigt, ebenso wie mögliche Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten und der Radikalausbeute mit dem Umsatz, die zur Folge haben können, dass die Stationarität nicht mehr gilt.

Neben der Polymerisationsgeschwindigkeit lässt sich auch die kinetische Kettenlänge ν unter diesen Bedingungen als einfache Funktion der Initiator- und Monomerkonzentration angeben.^[22–24] Die kinetische Kettenlänge ist die Anzahl an Monomermolekülen, die sich im Mittel an ein Primärradikal bis zum Kettenabbruch anlagern. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis der Geschwindigkeiten von Kettenwachstum und -abbruch.

$$v = \frac{k_p \cdot [M] \cdot [P\bullet]}{k_t \cdot [P\bullet]^2} \quad (7)$$

Mit der Konzentration der Makroradikale im stationären Zustand (siehe Gleichung (3)) erhält man:

$$v = \frac{k_p}{(2 \cdot f \cdot k_d \cdot k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (8)$$

Der zahlenmittlere Polymerisationsgrad X_n , der beschreibt, aus wie vielen Monomermolekülen im Mittel eine Polymerkette aufgebaut ist, entspricht der kinetischen Kettenlänge, wenn ausschließlich Kettenabbrüche durch Disproportionierung stattfinden. Treten hingegen nur Kombinationsabbrüche auf, ist er doppelt so groß.^[2,22–24]

2.1.1.3 Umsatzentwicklung der Molmasse, Molmassenverteilung

Synthetisch hergestellte Polymere zeichnen sich dadurch aus, dass die Polymerisationsgrade und damit die Molmassen der einzelnen Polymerketten nicht einheitlich sind. Es liegen Molmassenverteilungen vor, die viele Eigenschaften der Polymere maßgeblich beeinflussen. Solche Verteilungen können mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt werden. Oft genügt es aber, verschiedene Molmassenmittelwerte zu kennen. Die wichtigsten sind das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w . Sie sind folgendermaßen definiert:^[22–24]

$$M_n = \sum_i (x_i \cdot M_i) \quad (9)$$

$$M_w = \sum_i (w_i \cdot M_i) \quad (10)$$

Dabei sind x_i und w_i der Molen- bzw. Massenbruch der Polymerketten mit der Länge i und M_i die Molmasse einer Kette der Länge i . Die Umsatzentwicklung der mittleren Molmasse, wobei zumeist M_n betrachtet wird, ist charakteristisch für die verschiedenen Polymerisationstypen. Bei konventionellen radikalischen Polymerisationen werden im Verlauf der Umsetzung immer wieder neue Ketten gebildet, während gleichzeitig

Abbruchreaktionen auftreten. Bereits im frühen Stadium der Reaktion liegen lange Polymerketten vor, die mittleren Molmassen sind somit schon bei kleinen Umsätzen sehr groß. Mit zunehmendem Umsatz wird anschließend oft eine Abnahme der zahlenmittleren Molmasse festgestellt, was anhand von Gleichung (8) erklärt werden kann. Wie man dieser entnimmt, hängt die kinetische Kettenlänge entscheidend von der Monomerkonzentration ab. Da diese im Laufe der Polymerisation kleiner wird, werden bei größeren Umsätzen etwas kürzere Ketten gebildet als zu Beginn. Eine typische Umsatzabhängigkeit von M_n ist in Abbildung 8 (Kapitel 2.1.2.5) dargestellt.

Tritt während der Polymerisation der sogenannte Gel- oder TROMMSDORFF-Effekt^[22–24] auf, kann die mittlere Molmasse im Verlauf der Umsetzung auch stark ansteigen. Dies ist zu beobachten, wenn die Abbruchreaktion bei größeren Umsätzen, aufgrund der hohen Viskosität der Lösung, diffusionskontrolliert erfolgt.

Charakteristisch für den jeweiligen Polymerisationstyp ist auch die Breite der Molmassenverteilung. Als Maß dafür wird oft der Polymolekularitätsindex (engl. polydispersity index, PDI) verwendet. Er ist folgendermaßen definiert:^[22]

$$\text{PDI} = \frac{M_w}{M_n} \quad (11)$$

Hätten alle Ketten die gleiche Molmasse, würde der PDI eins betragen. Man spricht dann von einer monodispersen Probe. Je unterschiedlicher die Kettenlängen sind desto größer wird der Polymolekularitätsindex. Für konventionelle radikalische Polymerisationen ist eine breite Molmassenverteilungen typisch. Bei einem Abbruch durch Kombination sollte der PDI deshalb 1,5 betragen, während sich im Fall einer Disproportionierung sogar ein Wert von 2,0 ergeben sollte.^[24] Oft werden aber noch deutlich größere Werte erhalten.

2.1.2 Radikalische Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung

2.1.2.1 Einführung und Begriffserklärung

Bei der konventionellen radikalischen Polymerisation bedingen die kontinuierliche Zersetzung des Initiators und das gleichzeitige Auftreten von Abbruchreaktionen eine unkontrollierte Umsetzung, so dass breite Molmassenverteilungen erhalten werden.^[64] Die Polymerketten wachsen nicht gleichzeitig, sondern im Verlauf der Reaktion werden ständig neue gebildet. Ein paralleles Wachstum würde eine schnelle Initiierung zu Beginn der Reaktion und ein nur geringes Ausmaß an irreversiblen Terminierungen voraussetzen. Auf diesem Prinzip basieren die radikalischen Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung. Bei ihnen liegen neben den toten, irreversibel terminierten Polymerketten und den aktiven (Makroradikale) auch schlafende Ketten vor. Diese sind nicht aktiv, können aber durch eine reversible Reaktion in Makroradikale überführt werden. Aktive und schlafende Spezies befinden sich in einem dynamischen Gleichgewicht, wobei die Anzahl der schlafenden Polymermoleküle deutlich überwiegt. Ein schneller Austausch gewährleistet ein paralleles Wachstum der Ketten, da ein aktives Makroradikal nur wenige Monomere anlagern kann, bevor es wieder desaktiviert wird. Irreversible Abbruchs- und Übertragungsreaktionen erfolgen dennoch. Da die meisten Polymerketten aber als schlafende Spezies vorliegen, ist der Anteil der toten Makromoleküle gering und beträgt zumeist weniger als 10%.^[2]

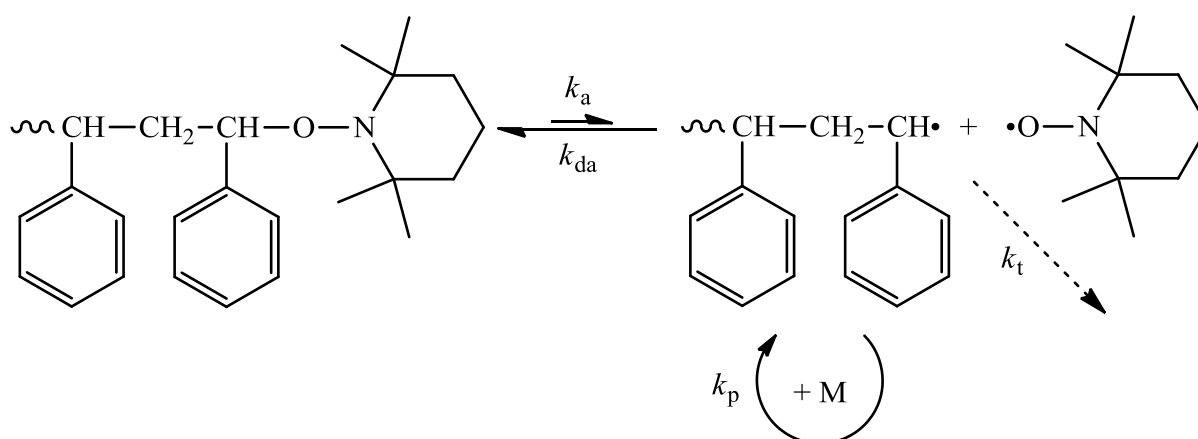
Es gibt eine Vielzahl von radikalischen Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Gleichgewichtsreaktion und den daran beteiligten Verbindungen. Die wichtigsten sind die durch stabile Radikale vermittelten Polymerisationen (engl. st^able-radⁱcal-medⁱat^ed polymerization, SRMP^[1]), die Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP) und die RAFT-Polymerisation.

Die Bezeichnung „radikalische Polymerisation mit reversibler Desaktivierung“, oder genauer der englische Begriff „reversible-deactivation radical polymerization“, wurde erst im Jahr 2010 von der IUPAC vorgeschlagen.^[1] Die ursprünglich verwendeten Termini waren „lebende“ oder „kontrollierte radikalische Polymerisation“. Charakteristisch für lebende Polymerisationen ist, dass die in einer ersten Umsetzung gebildeten Polymere weiter wachsen, wenn dem Reaktionssystem erneut Monomer zugesetzt wird. Bei Verwendung eines anderen Monomers entsteht dann ein Blockcopolymer. Dieses Verhalten beobachteten SZWARC et al. bereits 1956 bei der anionischen Polymerisation.^[65,66] Da bei der RDRP die

meisten Ketten aktivierbare schlafende Spezies sind, tritt auch hier dieses Verhalten auf, wie beispielsweise SAWAMOTOS Gruppe in ihrer ersten Veröffentlichung zur ATRP zeigte.^[33] Der Begriff „lebende Polymerisation“ bezieht sich laut IUPAC allerdings ausschließlich auf Reaktionen, bei denen keine Kettenabbrüche oder irreversible Kettenübertragungen vorliegen.^[1,46] Dies ist nicht vollständig zu unterbinden, wenn das reaktive Zentrum ein Radikal ist, daher soll diese Bezeichnung nicht mehr verwendet werden.^[1] Der Terminus „kontrollierte radikalische Polymerisation“, welcher sich auf das gleichmäßige Kettenwachstum und die Darstellung komplexerer Polymerarchitekturen bezieht, ist hingegen weiterhin akzeptiert.^[1]

2.1.2.2 SRMP

Die bekannteste durch stabile Radikale vermittelte Polymerisation ist die AMRP. Die schlafende Spezies ist in diesem Fall ein Alkoxyamin, welches reversibel in ein persistentes Aminoxyradikal und eine aktive Polymerkette zerfallen kann. Alkoxyamine können dabei direkt als Initiatoren eingesetzt oder *in situ* gebildet werden.^[28] So demonstrierten GEORGES et al., dass die radikalische Polymerisation von Styrol, initiiert durch BPO, in Gegenwart von 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-1-oxyl (TEMPO) kontrolliert verläuft.^[29] Die Initiierung erfolgt dabei schnell, aufgrund eines induzierten Zerfalls des BPO.^[67,68] Das Gleichgewicht zwischen den aktiven und schlafenden Ketten ist in Schema 8 dargestellt:



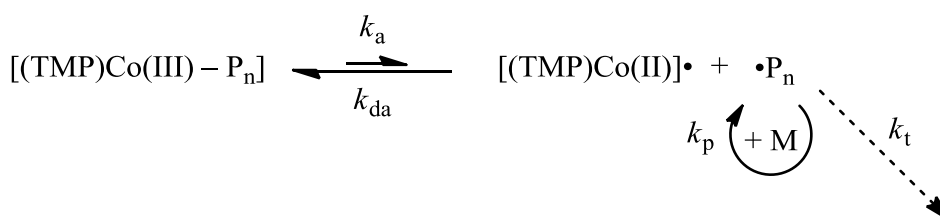
Schema 8 AMRP von Styrol vermittelt durch TEMPO^[2]

Der Mechanismus entspricht dem von OTSU et al.^[26] aufgestellten Modell für eine kontrollierte radikalische Polymerisation, wie es in Schema 1 gezeigt ist. TEMPO ist dabei so stabil, dass es nicht mit sich selbst, sondern nur mit einer aktiven Polymerspezies reagieren kann. Die aktiven Ketten können hingegen nicht nur wachsen, sondern auch irreversible

Abbruchreaktionen eingehen. Dies geschieht besonders zu Beginn der Umsetzung, was eine Anreicherung des persistenten, also langlebigen Radikals im Reaktionssystem zur Folge hat. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der schlafenden Spezies und die Konzentration an aktiven Ketten sinkt. Die Wahrscheinlichkeit für Kettenabbrüche ist dann gering und es erfolgt ein paralleles Wachstum. Diese Verminderung von irreversiblen Terminierungen wird im englischen Sprachraum als „persistent radical effect“ (PRE) bezeichnet. Das Auftreten dieses Effekts ist bei der SRMP maßgeblich für eine kontrollierte Umsetzung. In Schema 8 ist dies durch den gestrichelten Reaktionspfeil für die Abbruchreaktion dargestellt.^[2,38]

Ein Nachteil der AMRP ist, dass sie oft höhere Temperaturen erfordert.^[2] So führten Georges et al. ihre Polymerisationen, unter Verwendung von TEMPO, im Bereich von 125 °C bis 150 °C durch.^[29] Einige andere Aminoxyradikale bilden zwar weniger stabile C–O–Bindungen, so dass die Umsetzung schon bei etwas milderen Bedingungen erfolgt, üblicherweise sind aber auch dann Temperaturen oberhalb von 80 °C notwendig.^[2] Eine vielversprechende neue Entwicklung ist die Photo-NMP, die auch als NMP2 bezeichnet wird.¹ Eine kurze Einführung dazu gibt ein Artikel von AUDRAN et al. über labile Alkoxyamine.^[30]

Ein weiteres Beispiel für eine SRMP ist die metallorganisch-vermittelte radikalische Polymerisation (engl. organometallic-mediated radical polymerization, OMRP). Als wichtigste Reaktion dieser Art gilt die Cobalt-vermittelte radikalische Polymerisation (CMRP).^[1,2] WAYLAND et al. zeigten 1994, dass die Umsetzung von Methylacrylat initiiert durch einen Tetramesitylporphyrinatocobalt(III)-Komplex [(TMP)Co(III) – R] kontrolliert verläuft. R ist dabei ein niedermolekularer Alkylrest.^[31] Der Komplex zerfällt bei 60 °C reversibel unter Bildung des Tetramesitylporphyrinatocobalt(II)^[69] [(TMP)Co(II)]• und des Alkylradikals R•, das die Polymerisation initiiert. Das [(TMP)Co(II)]• fungiert als persistente Spezies. Das Hauptgleichgewicht ist in Schema 9 dargestellt.

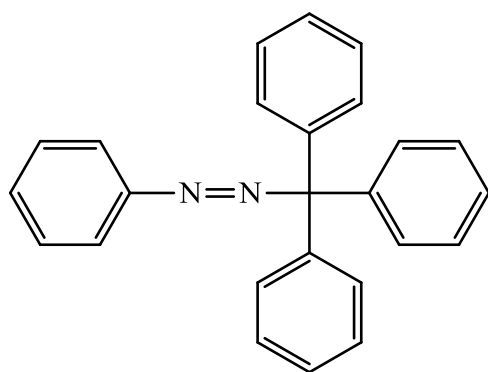


Schema 9 Aktivierungs/Desaktivierungs-Gleichgewicht bei der CMRP mit Tetramesitylporphyrinatocobalt(II) als persistente Spezies^[31]

¹ NMP: engl. nitroxid mediated polymerization, ist eine andere Bezeichnung für die AMRP

Erzeugt man den Cobalt(III)-Komplex *in situ* aus einem konventionellen Radikalstarter und dem $[(\text{TMP})\text{Co}(\text{II})]^\bullet$, so kann die Reaktion allerdings auch nach einem anderen Mechanismus, dem degenerativen Transfer, erfolgen. Dazu muss die Menge der Radikale, die der Initiator insgesamt freisetzt, diejenige des Cobalt(II)-Komplexes übersteigen.^[70] Auch bei der Polymerisation von Vinylacetat wurden beide Mechanismen beobachtet. In Gegenwart von Lewis-Basen erfolgt die Reaktion in diesem Fall als SRMP.^[2,69] Der degenerative Transfer wird in Kapitel 2.1.2.4 näher erläutert.

Polymerisationen unter Verwendung der von OTSU et al. entwickelten Iniferter erfolgen ebenfalls als SRMP.^[2] Neben thermischen Inifertern, wie dem Triphenylmethylazobenzol^[26,27], wurden auch Verbindungen entwickelt, die unter dem Einfluss von UV-Strahlung reversibel zerfallen. Besonders gut untersucht sind die Dithiocarbamate.^[25,26,71,72] Wie OTSU allerdings in einem Übersichtsartikel feststellte, ermöglichen diese Photoiniferter zwar die Darstellung von Blockcopolymeren, es werden jedoch keine engen Molmassenverteilungen erhalten.^[37] Die Ursache ist die zu hohe Reaktivität der persistenten Spezies, die selbst als Kettenstarter fungieren kann. Ebenso haben bei thermischen Inifertern Nebenreaktionen hohe Polymolekularitätsindizes zur Folge. AMRP und OMRP erwiesen sich in dieser Hinsicht als effizienter. Zwei der von der Gruppe um OTSU verwendeten Iniferter sind in Abbildung 3 aufgeführt.



Triphenylmethylazobenzol

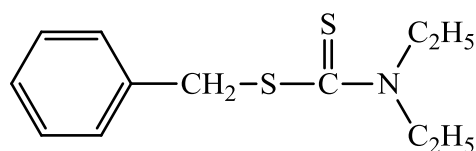
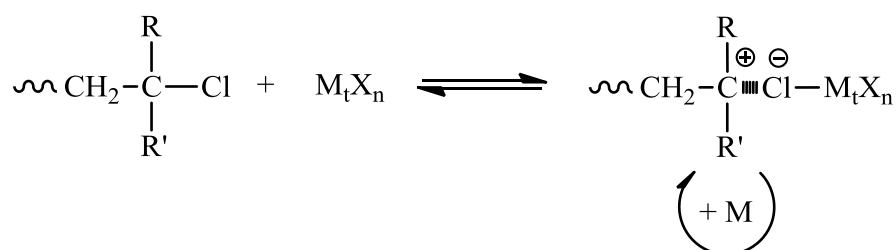
Benzyl-*N,N*-diethyldithiocarbamat

Abbildung 3 Iniferter: Triphenylmethylazobenzol^[26,27] und Benzyl-*N,N*-diethyldithiocarbamat^[26,71,72]

2.1.2.3 ATRP

2.1.2.3.1 Entwicklung und Mechanismus

Die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer wurde 1995 nahezu zeitgleich von WANG und MATYJASZEWSKI^[32] sowie einer Gruppe um SAWAMOTO^[33] entwickelt. Letztere orientierten sich an der lebenden kationischen Polymerisation, bei der ebenfalls Metallverbindungen eingesetzt werden. So wurde α -Methylstyrol unter Verwendung des Zinn(IV)-bromids (Aktivator) und eines Chlorwasserstoff/Vinylether-Adduktes (Initiator) polymerisiert.^[73] Den lebenden Charakter solcher Reaktionen führten sie auf die reversible Aktivierung der endständigen C–Cl-Bindung durch das Metallsalz zurück. Die so gebildeten Carbokationen reagieren dann mit dem Monomer, wie es in Schema 10 dargestellt ist.^[33]

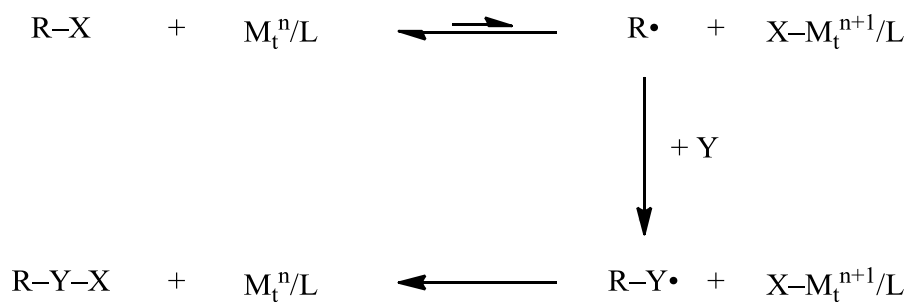


Schema 10 Modell der lebende kationischen Polymerisation^[33,73]

Es wurde nun gefolgert, dass auch eine radikalische Polymerisation nach einem entsprechenden Mechanismus kontrolliert verlaufen sollte. Eine endständige C–Cl-Bindung muss dafür in Gegenwart eines metallorganischen Komplexes reversibel unter Bildung eines Radikals (anstelle des Carbokations) gespalten werden. Es war bereits bekannt, dass Tetrachlorkohlenstoff und ein Alken in Gegenwart von Dichloridotris(triphenylphosphin)-ruthenium(II) ein 1:1-Addukt bilden und diese Reaktion nach einem radikalischen Mechanismus erfolgt. Die Gruppe um SAWAMOTO verwendete diesen Komplex daher als Katalysator für die Polymerisation von MMA und setzte Tetrachlorkohlenstoff als Initiator ein. Bei 60 °C in Toluol fand zunächst keine Umsetzung statt. Erst der Zusatz von Methylaluminiumbis(2,6-di-*tert*-butylphenoxid) ermöglichte die Bildung des Polymers. Das so erhaltene PMMA wies eine enge Molmassenverteilung auf, was neben anderen Hinweisen auf eine kontrollierte Polymerisation hindeutete.^[33]

Die Grundlage für die Arbeit von WANG und MATYJASZEWSKI war die radikalische Additionsreaktion unter Atomtransfer (engl. atom-transfer radical addition, ATRA).^[32,64] Bei dieser überträgt ein organisches Halogenid R–X sein Halogenatom auf einen Metallkomplex

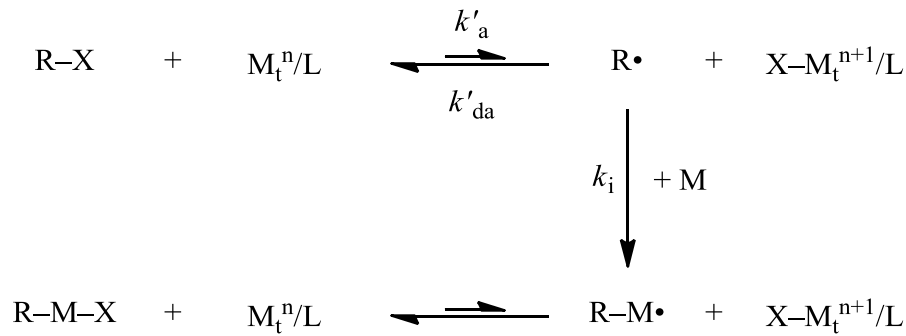
M_t^n/L , so dass das Radikal $R\cdot$ und der oxidierte Komplex $X-M_t^{n+1}/L$ entstehen. Das Radikal $R\cdot$ addiert daraufhin ein Alken Y , wobei das neue Radikal $R-Y\cdot$ gebildet wird. Dieses abstrahiert das Halogenatom anschließend wieder vom oxidierten Komplex $X-M_t^{n+1}/L$ und man erhält das Produkt $R-Y-X$ sowie den reduzierten Metallkomplex M_t^n/L , welcher entsprechend als Katalysator fungiert. In Schema 11 ist die ATRA graphisch dargestellt.



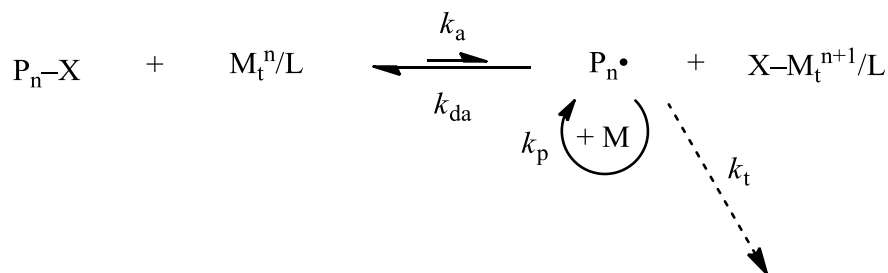
Schema 11 ATRA-Mechanismus^[32,64]

WANG und MATYJASZEWSKI nahmen nun an, dass, falls der letzte Reaktionsschritt reversibel verläuft und das Alken im Überschuss vorhanden ist, eine kontrollierte Polymerisation stattfinden sollte, die sich aus vielen ATRA-Reaktionen zusammensetzt. Sie prägten daher den Begriff „atom-transfer radical polymerization“, ATRP.^[32,64] Schema 12 zeigt den von ihnen vorgeschlagenen Mechanismus.

Initiierung:



Kettenwachstum:



Schema 12 ATRP-Mechanismus^[32,64]

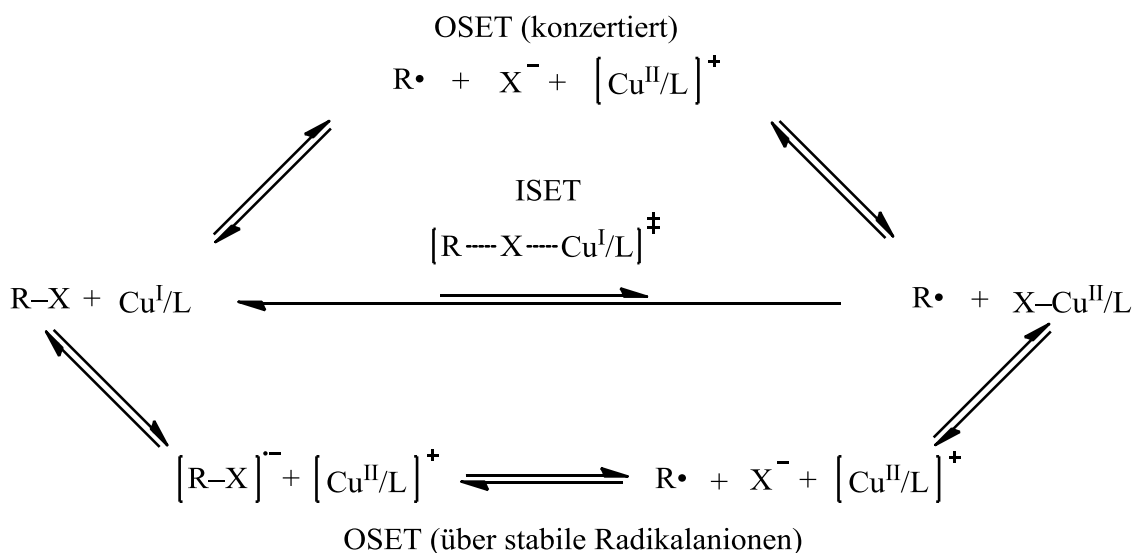
WANG und MATYJASZEWSKI führten die ersten Polymerisationen überwiegend mit Kupfer(I)-Komplexen durch. Als Ligand setzten sie vor allem 2,2'-Bipyridin, bpy, ein. Die von ihnen verwendeten Monomere waren unter anderem Styrol, Methylmethacrylat, Methylacrylat und Butylacrylat.^[32,64] Ebenso wie die Gruppe um SAWAMOTO konnten sie zeigen, dass die Reaktionen kontrolliert verlaufen und Produkte mit engen Molmassenverteilungen entstehen. Die Taktizität der Polymere war vergleichbar zur konventionellen radikalischen Polymerisation, was den von ihnen vorgeschlagenen radikalischen Mechanismus stützte. Außerdem wiesen sie nach, dass eine ausreichende Menge Galvinoxyl, das als effizienter Radikalfänger bekannt ist,^[74] eine Umsetzung unterband.

Wie Schema 12 zeigt, erfolgt bei der ATRP die homolytische Bindungsspaltung, im Gegensatz zur SRMP, nicht thermisch oder unter Einwirkung von UV-Strahlung, sondern wird durch einen Katalysator, den Metallkomplex, bewirkt. In der oxidierten Form stellt dieser die persistente Spezies dar. Der Initiator R-X ist zumeist ein Halogenid.^[2] Gemein ist der ATRP und der SRMP, dass sie beide auf dem PRE beruhen (siehe Abschnitt 2.1.2.2). Er setzt die Konzentration der aktiven Ketten herab und vermindert somit das Auftreten von Abbruchreaktionen.^[2,38,75] Wie WANG und MATYJASZEWSKI anführten, sind zudem ein

schneller Austausch zwischen den aktiven und schlafenden Spezies und eine effiziente Initiierung erforderlich. Insbesondere sollte die Desaktivierung schneller erfolgen als das Kettenwachstum, um eine enge Molmassenverteilung zu erhalten.^[32,64] Ein Unterschied zur SRMP besteht darin, dass für eine kontrollierte Umsetzung nicht nur die Konzentration der persistenten Spezies von Bedeutung ist, sondern auch die des Aktivators, also des Metallkomplexes in seiner reduzierten Form.^[2] Vorteilhaft ist bei der ATRP, dass die Lage des Gleichgewichts und die Geschwindigkeit des Austauschs auf vielfältige Weise beeinflusst werden können. Variable Parameter sind die Temperatur sowie die Art und Konzentration des Metallsalzes, des Liganden und des Initiators.^[64] Die ATRP kann unter sehr milden Bedingungen, bei Raumtemperatur oder etwas oberhalb dieser, durchgeführt werden.^[76,77]

Ein wichtiger Aspekt des ATRP-Mechanismus ist die Struktur des katalytisch wirksamen Komplexes. Die in Schema 12 verwendeten Schreibweisen M_t^n/L und $X-M_t^{n+1}/L$ sind vereinfachte Darstellungen. Tatsächlich bilden die Metallionen in der Reaktionslösung verschiedene Verbindungen, wenn koordinierende Anionen vorliegen. Eine Gruppe um GENNARO untersuchte beispielsweise das System $Cu^I/Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin$ (Me_6TREN) in Acetonitril in Gegenwart von Chlorid- und Bromid-Ionen.^[78,79] Die am häufigsten auftretenden Spezies sind in diesem Fall $[Cu^IL]^+$, $[XCu^IL]$ und $[Cu^IX_2]^-$, welche untereinander in einem Gleichgewicht stehen. Wie sich zeigte, ist, bei Verwendung des vierzähligen Liganden Me_6TREN , wohl nur der Komplex $[Cu^IL]^+$ als Katalysator wirksam. Im Folgenden wird dennoch auf die vereinfachte Schreibweise zurückgegriffen, da, abhängig von dem verwendeten Metall/Metallsalz, dem Liganden und dem Lösungsmittel, nicht in jedem Fall bekannt ist, welche Spezies vorliegen und am ATRP-Gleichgewicht beteiligt sind.

In Schema 12 ist noch nicht dargestellt, wie die Übertragung des Halogenatoms auf den Metallkomplex im Detail erfolgt. Bereits in ihrer Patentschrift zur ATRP diskutierten WANG und MATYJASZEWSKI, dass sowohl ein innersphärischer, als auch ein außersphärischer Elektronentransfer (engl. inner sphere electron transfer (ISET), outer sphere electron transfer (OSET)) denkbar ist.^[32b] Sie vermuteten, dass der ISET-Mechanismus vorliegt. Schema 13 zeigt die verschiedenen Möglichkeiten.



Schema 13 ISET und OSET bei der ATRP^[80]

Spätere Untersuchungen bestätigten das Vorliegen des ISET-Mechanismus, zumindest bei der Verwendung eines Kupfer(I)-Katalysators.^[2,80] Zum einen wurde festgestellt, dass Radikalanionen, welche bei der Aufnahme eines Elektrons durch das Alkylhalogenid entstehen können, in Lösungen nicht stabil sind. Ein außersphärischer Elektronentransfer unter Bildung dieser Spezies ist deshalb unwahrscheinlich. Zum anderen wurde anhand der Modellreaktion von Bromacetonitril mit dem Katalysatorkomplex $Cu^I/Tris(2\text{-pyridylmethyl})amin$ gezeigt, dass die freie Aktivierungsenthalpie für den konzertierten OSET-Mechanismus um etwa 58 kJmol^{-1} größer ist als für den ISET-Mechanismus. Die Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich etwa um den Faktor 10^{11} .

Die ATRP erfordert normalerweise eine Katalysatorkonzentration von etwa 1000 ppm, da sich der Metallkomplex, aufgrund des PRE, in seiner oxidierten Form anreichert. Werden zu geringe Mengen eingesetzt, so würde der gesamte Katalysator vollständig oxidiert werden und somit eine weitere Aktivierung der schlafenden Ketten nicht mehr möglich sein. Es wurden allerdings Methoden entwickelt, die eine Senkung der verwendeten Kupfermengen auf bis zu 10 ppm erlauben, was besonders für technische Anwendungen vorteilhaft ist. Diese Methoden basieren auf dem Prinzip, die oxidierte Form des Metallkomplexes kontinuierlich wieder in die reduzierte Form zu überführen. MATYJASZEWSKI gibt dazu eine kurze Einführung in einem Sammelwerk zu kontrollierten und lebenden Polymerisationen.^[2] Zum einen werden Reduktionsmittel wie Zinn(II)-2-ethylhexanoat oder Ascorbinsäure eingesetzt, die selbst keine initiiierenden Radikale bilden können. Dies wird als ARGET ATRP bezeichnet (ARGET: Aktivatoren regeneriert durch Elektronentransfer, engl. activators regenerated by electron transfer).^[81] Andererseits können auch konventionelle Radikalbildner

wie AIBN verwendet werden, um den Metallkomplex zu reduzieren. Diese Methode bezeichnet man als ICAR ATRP (ICAR: Initiatoren für die kontinuierliche Aktivatorregenerierung, engl. initiators for continuous activator regeneration).^[82] Das Reduktionsmittel bzw. der konventionelle Radikalbildner werden bei der ARGET und ICAR ATRP verglichen mit der Katalysatormenge im Überschuss eingesetzt, die Konzentration des konventionellen Radikalbildners sollte aber dennoch deutlich geringer sein als die des ATRP-Initiators. Den Metallkomplex bringt man in der höher oxidierten Form in die Lösung ein. Beide Methoden wurden 2006 von der MATYJASZEWSKI-Gruppe publiziert.^[81,82]

Eine dritte Möglichkeit zur Senkung der Konzentration der gelösten Kupferkomplexe besteht in der Verwendung von Metallen der Oxidationsstufe ± 0 . So beschrieben MATYJASZEWSKI et al. 1997 kontrollierte Polymerisationen in Substanz, die durch Kupfer(II)-Komplexe in Gegenwart von metallischem Kupfer katalysiert wurden.^[83] Die Umsetzungen erfolgten sehr schnell, die Produkte wiesen dennoch geringe Polymolekularitäten auf. MATYJASZEWSKI et al. vermuteten, dass die Kupfer(II)-Verbindung durch eine Komproportionierung in Kupfer(I) überführt wird. Das Kupfer(0) agiert demnach als Reduktionsmittel. Es reagiert allerdings ebenfalls mit dem Alkylhalogenid unter Bildung von Radikalen, was sich in einer erfolgreichen Polymerisation nur in Gegenwart von Kupfer(0) und einem Liganden äußerte. Daher ist heute der Begriff SARA ATRP (SARA: zusätzlicher Aktivator und Reduktionsmittel, engl. supplemental activator and reducing agent) gebräuchlich.^[84] 2006 publizierten PERCEC et al. die Durchführung solcher Umsetzungen auch in einem polaren Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid (DMSO).^[85] Allerdings postulierten sie einen anderen Mechanismus, bei dem der *in situ* gebildete Kupfer(I)-Komplex disproportioniert und nicht als Aktivator für die kontrollierte Umsetzung dient. Die Aktivierung der schlafenden Spezies erfolgt ausschließlich durch das Kupfer(0). Weiterhin gingen PERCEC et al. vom Vorliegen eines außersphärischen Elektronentransfer aus. Sie bezeichneten diese Reaktionen deshalb als SET-LRP (lebende radikalische Polymerisation mit Einzelelektronentransfer, engl. single electron transfer living radical polymerization). Seither gibt es eine kontroverse Diskussion, welcher der Mechanismen die Polymerisationen in Gegenwart von Kupfer(0) am besten beschreibt. In einem kürzlich erschienenen Artikel fassten GENNARO, MATYJASZEWSKI und andere verschiedene Untersuchungen zusammen, die den Schluss nahelegen, dass die Umsetzungen, auch in polaren Medien wie Wasser und DMSO, nach dem Mechanismus der SARA ATRP erfolgen.^[84]

2.1.2.3.2 Katalysatoren und Initiatoren

Dem Katalysator kommt bei der ATRP eine entscheidende Bedeutung zu. Er bestimmt im Wesentlichen die Konzentration der aktiven Ketten $[P_n\bullet]$ und damit die Geschwindigkeit der Polymerisation, aber auch das Ausmaß an Kettenabbrüchen. $[P_n\bullet]$ lässt sich einfach berechnen, wenn die in geringem Maße auftretenden Terminierungen vernachlässigt werden. In diesem Fall ergibt sich eine stationäre Konzentration, da Aktivierung und Desaktivierung mit gleichen Geschwindigkeiten erfolgen.^[2,64,75]

$$\frac{d[P_n\bullet]}{dt} = k_a \cdot [P_n-X] \cdot [M_t^n/L] - k_{da} \cdot [P_n\bullet] \cdot [X-M_t^{n+1}/L] = 0 \quad (12)$$

$$[P_n\bullet] = \frac{k_a}{k_{da}} \cdot \frac{[P_n-X] \cdot [M_t^n/L]}{[X-M_t^{n+1}/L]} \quad (13)$$

$[P_n-X]$, $[M_t^n/L]$ und $[X-M_t^{n+1}/L]$ sind die Konzentrationen der schlafenden Ketten sowie des Metallkomplexes in der reduzierten und in der oxidierten Form. Wie man Gleichung (13) entnimmt, hängt $[P_n\bullet]$ entscheidend vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_{da} ab. Dieses Verhältnis wird auch als Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} bezeichnet.^[2,64,75,86]

$$K_{ATRP} = \frac{k_a}{k_{da}} \quad (14)$$

Typische Größenordnungen für K_{ATRP} bei Kupfer(I)-Komplexen liegen zwischen 10^{-11} und 10^{-2} .^[2,86] Je größer die Gleichgewichtskonstante ist, desto aktiver ist der Katalysator.

Am häufigsten werden in der ATRP Kupferkatalysatoren verwendet.^[32,64] Es können aber auch zahlreiche andere Übergangsmetalle eingesetzt werden,^[2] so beispielsweise Ruthenium^[33] und Eisen^[87]. Sie werden meist in Form eines Halogenids, welches dann *in situ* vom Liganden koordiniert wird, in die Reaktionslösung eingebracht.^[32,64] Eine Zusammenstellung weiterer Metallsalze gibt unter anderem MATYJASZEWSKI.^[2] Bei der SARA ATRP wird das Metall in der Oxidationsstufe ± 0 als Pulver oder Draht verwendet. Erst in der Lösung bilden sich dann die ionischen Spezies.^[83–85]

Die Aktivität des Katalysators wird maßgeblich vom verwendeten Liganden bestimmt.^[2,86] Dieser erhöht außerdem die Löslichkeit des Metallsalzes.^[2,32,64] In Kupferkomplexen werden meist mehrzählige Alkylamine, beispielsweise 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetraamin

(HMTETA)^[88], sowie Pyridine^[32,64] eingesetzt, bei Eisen oder Ruthenium auch Triphenylphosphin.^[33,87] TANG et al. ermittelten für zahlreiche Kupfer(I)-bromid-Komplexe die Gleichgewichtskonstanten in Acrylnitril mit Ethyl-2-bromisobutyrat (EtBriB) als Modellsubstanz.^[86] Aus ihren Untersuchungen ergeben sich einige allgemeine Regeln für die Aktivität der Kupferkomplexe, welche MATYJASZEWSKI^[2] in dem bereits erwähnten Sammelwerk zu kontrollierten und lebenden Polymerisationen zusammenfasst. So wirken Komplexe mit verzweigten Liganden, wie Me₆TREN, deutlich reduzierender als solche mit linearen. Auch die Größe der Kohlenstoffbrücken zwischen den Stickstoffatomen hat in manchen Fällen einen erheblichen Einfluss. Am besten sind Ethylengruppen geeignet, da sich in diesem Fall günstigere Chelatbindungswinkel ergeben. Elektronenschiebende Substituenten erhöhen zumeist die Aktivität des Komplexes, aber sterische Effekte müssen ebenso berücksichtigt werden. Abbildung 4 zeigt einige gebräuchliche Liganden für die ATRP mit Kupfer.

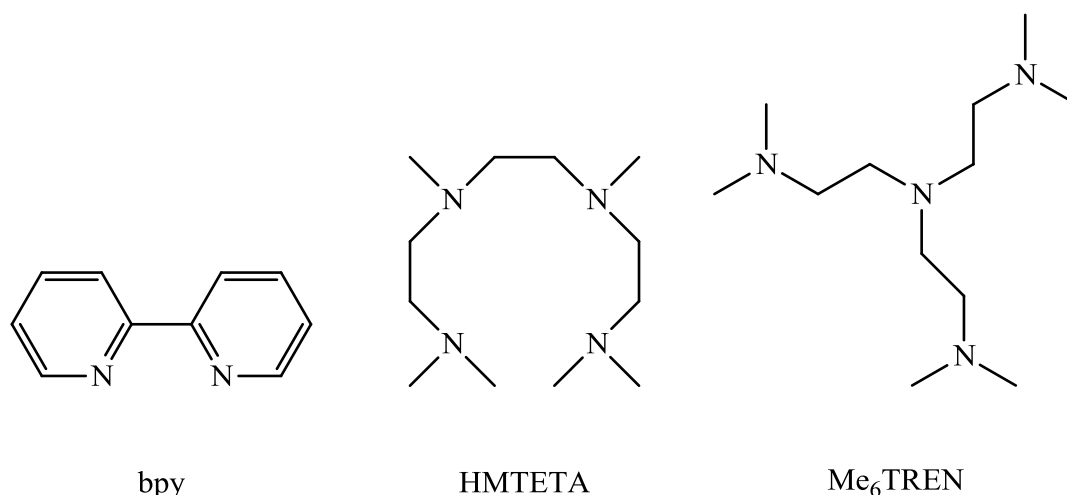


Abbildung 4 Typische Liganden für für Kupferkomplexe^[2,86]

Als Initiatoren für die ATRP dienen meist Alkylhalogenide, bei denen die Kohlenstoff-Halogen-Bindung aktiviert ist, sich also leichter homolytisch spalten lässt.^[2] TANG et al. untersuchten die Aktivität verschiedener Initiatoren unter Verwendung von Kupfer(I)/Tris(2-pyridylmethyl)amin (TPMA) als Katalysator.^[86] Ihre Ergebnisse zeigen, dass im Allgemeinen Bromide aktiver sind, also größere Gleichgewichtskonstanten ergeben, als Chloride. Iodide sind keine guten ATRP-Initiatoren, da sie mit Kupfer(II) keine besonders stabilen Komplexe bilden. Zur Aktivierung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung erwiesen sich weiterhin besonders Cyanid-Gruppen in α -Position als günstig, aber auch Phenyl- und Ester-Substituenten sind gut geeignet. Außerdem weisen tertiäre Halogenide meist höhere Gleichgewichtskonstanten auf

als sekundäre oder primäre.^[2] Abbildung 5 zeigt, in der Reihenfolge abnehmender Aktivität, 2-Brompropionitril (BrPN), Methyl-2-bromisobutyrat (MBriB), Ethyl-2-bromisobutyrat (EtBriB) und 1-Phenylethylchlorid (PECl) als typische ATRP-Initiatoren.

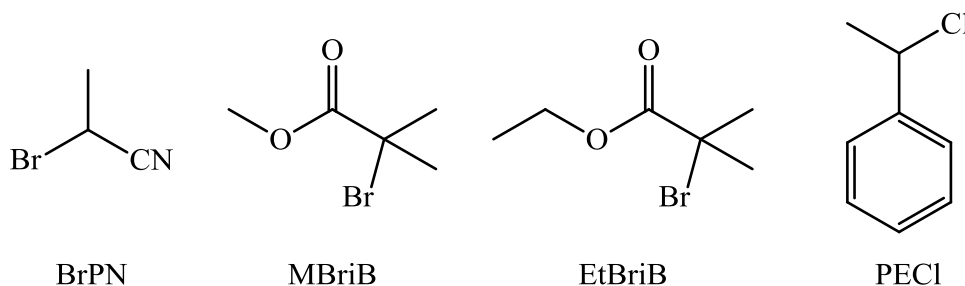


Abbildung 5 Typische ATRP-Initiatoren^[2,86]

2.1.2.4 Reaktionen mit degenerativem Transfer, RAFT-Polymerisation

Die RAFT-Polymerisation ist die bekannteste RDRP, die auf dem Mechanismus des degenerativen Transfers beruht. Bei solchen Reaktionen wird eine schlafende Kette nicht unter Bildung einer persistenten Spezies aktiviert, sondern es wird ein Atom oder eine Atomgruppe X zwischen verschiedenen Ketten ausgetauscht. Die Aktivierung einer Kette ist also immer mit der Desaktivierung einer anderen verbunden (vgl. Schema 14 und Schema 15). Der Transfer wird als degenerativ bezeichnet, da er thermodynamisch neutral ist.^[2]

Initiiert werden diese Umsetzungen üblicherweise mit einem konventionellen Radikalbildner, der Reaktionslösung wird aber zusätzlich ein Transferagens hinzugesetzt, welches die Gruppe X trägt. Im Unterschied zur konventionellen radikalischen Polymerisation sind die erfolgenden Kettenübertragungen reversibel, sodass ein gleichmäßiges Wachstum aller Polymerketten ermöglicht wird.^[2] Die ersten Reaktionen dieser Art nutzten organische Iodide als Transferagenzien.^[89–91] So setzten MATYJASZEWSKI et al. beispielsweise 1-Phenylethyljodid (PEI) ein. Im Gegensatz zur ATRP sind Bromide und Chloride aufgrund der stärkeren Kohlenstoff-Halogenbindung in diesem Fall nicht geeignet.^[91] Schema 14 zeigt den Mechanismus des degenerativen Transfers mit Iodiden.

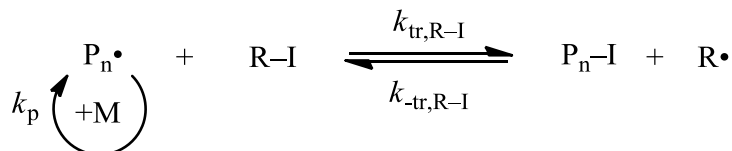
Radikalbildung:



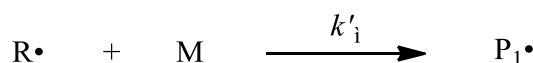
Startreaktion:



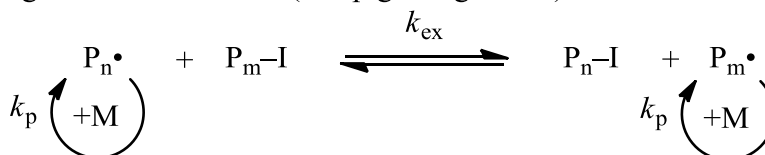
reversibler Transfer auf R-I:



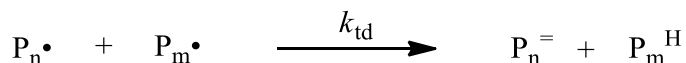
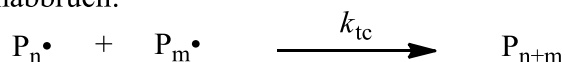
Reinitiiierung:



degenerativer Transfer (Hauptgleichgewicht):



Kettenabbruch:



Schema 14 Degenerativer Transfer mit organischen Iodiden^[92]

Wie man Schema 14 entnehmen kann, wird die Konzentration der aktiven Ketten durch das Aktivierungs/Desaktivierungs-Gleichgewicht bei Reaktionen mit degenerativem Kettentransfer nicht beeinflusst. Im Unterschied zu Reaktionen, die auf dem PRE beruhen, wird eine stationäre Radikalkonzentration dadurch erreicht, dass Initiierung und Terminierung mit gleichen Geschwindigkeiten erfolgen. Kettenabbrüche werden in diesem Fall nicht unterbunden. Die Kinetik entspricht daher der der konventionellen radikalischen Polymerisation.^[2] Für das Zeitgesetz der Umsetzung gilt Gleichung (6). Ist die Konzentration des Transferagens deutlich größer als die der Radikale, welche durch die Zersetzung des Initiators entstehen, so sollte nur ein kleiner Teil der Ketten irreversibel terminiert werden und die Reaktion somit kontrolliert verlaufen.^[2] Die Anzahl der toten Polymerketten entspricht maximal der Anzahl der Primärradikale, die der Initiator bildet, wenn keine anderen Nebenreaktionen auftreten.^[90] Wie schon bei der ATRP und der SRMP sollte auch bei

Reaktionen mit degenerativem Transfer zudem der Austausch zwischen aktiven und schlafenden Ketten schnell erfolgen, um enge Molmassenverteilungen zu erhalten.^[2]

Der degenerative Transfer mit organischen Iodiden ist ein Beispiel für eine Kettenübertragung unter reversibler homolytischer Substitution. Im Gegensatz dazu erfolgt der Kettentransfer bei der RAFT-Polymerisation nach einem Additions-Fragmentierungs-Mechanismus.^[93]

Die RAFT-Polymerisation mit Thiocarbonylthio-Verbindungen wurde 1998 entwickelt.^[34,35] Allerdings beschrieben KRSTINA et al. schon 1995 Polymerisationen, bei denen sie Makromonomere einsetzen, um Blockcopolymere mit engen Molmassenverteilungen herzustellen.^[94] Diese Reaktionen basierten bereits auf einem reversiblen Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Mechanismus. Die Bezeichnung RAFT-Polymerisation wurde aber erst in Zusammenhang mit den Thiocarbonylthio-Verbindungen geprägt.^[34a] Abbildung 6 zeigt ein MMA-Makromonomer, wie es von KRSTINA et al.^[94] verwendet wurde, und die allgemeine Struktur einer Thiocarbonylthio-Verbindung.^[34]

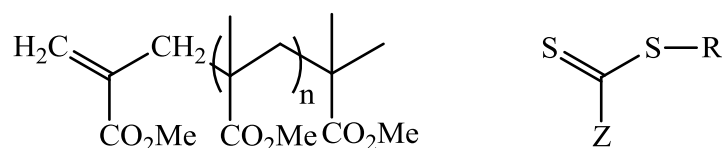
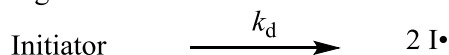


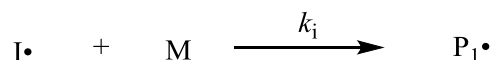
Abbildung 6 MMA-Makromonomer und Thiocarbonylthio-Verbindungen^[34,94]

Heute überwiegend eingesetzte Thiocarbonylthio-Verbindungen umfassen Dithioester, Trithiocarbonate, Dithiocarbamate und Xanthate.^[93] Den Mechanismus einer RAFT-Polymerisation zeigt Schema 15. Wie man erkennt, erfolgt der Austausch zwischen den aktiven und schlafenden Ketten im Gegensatz zum degenerativen Transfer mit Iodiden in zwei Schritten. Zunächst addiert sich eine aktive Kette an ein RAFT-Agens und anschließend zerfällt das dabei intermediäre gebildete Radikal. Bei der Fragmentierung kann allerdings ebenso die ursprünglich aktive Kette gebildet werden.

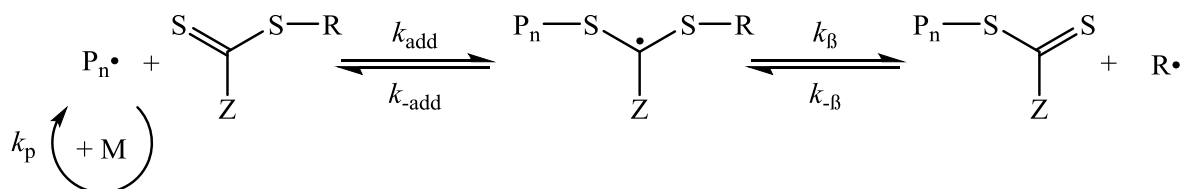
Radikalbildung:



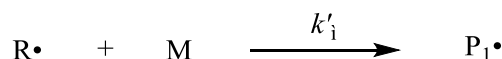
Startreaktion:



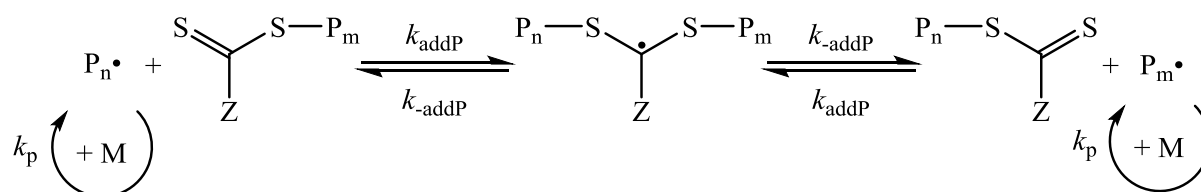
reversibler Kettentransfer zum RAFT-Agens:



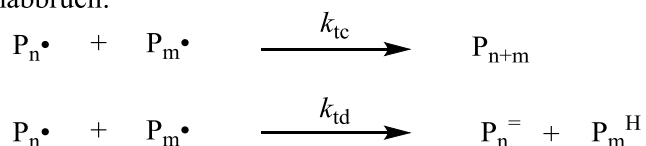
Reinitiiierung:



degenerativer Transfer (Hauptgleichgewicht):



Kettenabbruch:



Schema 15 RAFT-Mechanismus mit Thiocarbonylthio-Verbindungen^[93,95]

Die Struktur des RAFT-Agens ist von entscheidender Bedeutung für eine kontrollierte Umsetzung.^[2,93] Neben einem schnellen Austausch zwischen den aktiven und schlafenden Ketten und dem notwendigen Überschuss des Kettenüberträgers ist eine weitere Voraussetzung für eine kontrollierte Umsetzung immer auch eine schnelle Initiierung. Die Mehrzahl der Polymerketten sollte also zu Beginn der Umsetzung gebildet werden. Daher muss die Anlagerung einer aktiven Kette an das RAFT-Agens verglichen mit der Wachstumsreaktion schnell erfolgen. Werte für k_{add} liegen zumeist in einem Bereich von $k_{add} \approx 10^6 - 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.^[93] Des Weiteren muss die anschließende Fragmentierung schnell ablaufen und dabei bevorzugt das Radikal R^\bullet entstehen. k_{β} sollte daher größer als k_{-add} sein,

was erfordert, dass das Radikal $R\bullet$ stabiler als das Makroradikal $P_n\bullet$ ist, aber ausreichend reaktiv, um die Polymerisation zu reinitiiieren.

Die Geschwindigkeit von Additions- und Fragmentierungsreaktion werden aber nicht nur von dem abzuspaltenden Rest R , sondern auch von der Z -Gruppe beeinflusst.^[2,93] Eine stabilisierende Gruppe wie ein Phenylrest bedingt eine schnelle Addition an das RAFT-Agens, vermindert aber die Fragmentierungsrate. Diese Gruppe muss deshalb unter Berücksichtigung des zu polymerisierenden Monomers gewählt werden. Bei Monomeren, die weniger reaktive Radikale bilden, wie MMA, sollte das intermediär gebildete Radikal stabilisiert sein, damit die Addition ausreichend schnell erfolgt. Dithiocarbamate sind in diesem Fall meist nicht geeignet, da die $C=S$ -Bindung, aufgrund der Konjugation mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms, nicht reaktionsfähig genug ist. Durch elektronenziehende Gruppen am Stickstoffatom kann die Reaktivität allerdings erhöht werden.^[96,97] Bildet das Monomer hingegen reaktivere Radikale, wie beispielsweise Vinylacetat, sind Dithiocarbamate im Allgemeinen gut einsetzbar. Es entstehen weniger stabile Intermediate, die daher leichter fragmentieren. Dies ist erforderlich, da die aus dem Vinylacetat gebildeten Makroradikale schlechte Abgangsgruppen sind. Ein stabilisierender Phenylrest wäre für die Polymerisation von Vinylacetat ungeeignet, da die Fragmentierung dann zu langsam erfolgen würde.

Quantitativ kann die Kettenübertragung auf das RAFT-Agens durch eine Übertragungskonstante erfasst werden. Es gilt:^[34b,58,93]

$$C_{tr, RAFT} = \frac{k_{tr, RAFT}}{k_p} \quad (15)$$

Dabei ergibt sich $k_{tr, RAFT}$ wie folgt:

$$k_{tr, RAFT} = k_{add} \cdot \frac{k_\beta}{k_{-add} + k_\beta} \quad (16)$$

Für eine kontrollierte Polymerisation sollten die Übertragungskonstanten ausreichend groß sein. MOAD et al. geben einen Wert von $C_{tr, RAFT} > 10$ an.^[93] Bei vielen in der Literatur aufgeführten Übertragungskonstanten wurde allerdings vernachlässigt, dass das freigesetzte Radikal $R\bullet$ nicht nur die Polymerisation reinitiiieren, sondern auch mit dem gebildeten

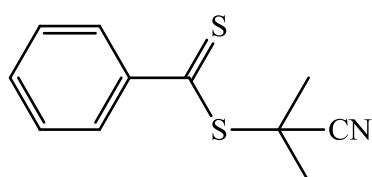
polymeren Transferagens reagieren kann, wobei wieder das ursprüngliche RAFT-Agens entsteht. Die tatsächlichen Konstanten können dann deutlich größer sein.^[58,93]

Neben den Übertragungskonstanten werden bei RAFT-Polymerisationen oft auch Gleichgewichtskonstanten für die verschiedenen Additions-Fragmentierungs-Gleichgewichte (siehe Schema 15) diskutiert. Eine wichtige Konstante ist die des Hauptgleichgewichts.^[93]

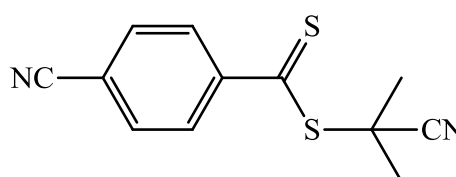
$$K_P = \frac{k_{\text{addP}}}{k_{-\text{addP}}} \quad (17)$$

Entsprechende Gleichgewichtskonstanten können mit k_{add} und $k_{-\text{add}}$, sowie k_β und $k_{-\beta}$ formuliert werden.^[93]

Ein für die Polymerisation von MMA typisches RAFT-Agens ist 2-Cyanoprop-2-ylthiobenzoat (Abbildung 7). Solche Dithiobenzoate sind sehr aktive RAFT-Agenzien. Selbst bei der Umsetzung von MMA, das weniger reaktive Radikale bildet, ergibt sich bei 60 °C in Benzol eine Übertragungskonstante von $C_{\text{tr}} = 25$.^[58,93] Wie BENAGLIA et al. beschrieben, kann die Elektrophilie des Schwefelatoms der C=S-Bindung noch erhöht werden, wenn zusätzlich elektronenziehende Substituenten am Phenylring eingeführt werden.^[98] Die Additionsrate an das RAFT-Agens wird dadurch erhöht und die Kontrolle über die Reaktion verbessert. Es ergeben sich dann schon bei kleinen Umsätzen sehr geringe Polymolekularitätsindizes. Ein Beispiel für so ein zusätzlich aktiviertes Dithiobenzoat, das von BENAGLIA et al. verwendet wurde, ist das (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat (Abbildung 7). Die Verwendung einer voluminöseren Abgangsgruppe, wie 2-Cyano-4-methylpent-2-yl, kann die Effektivität des RAFT-Agens weiter erhöhen.



2-Cyanoprop-2-ylthiobenzoat



(2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat

Abbildung 7 Dithiobenzoate für die RAFT-Polymerisation von MMA

2.1.2.5 Merkmale radikalischer Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung

Lebende Kettenwachstumspolymerisationen, wie die anionische Polymerisation, weisen einige typische Merkmale auf. Sie ergeben sich aus der Abwesenheit von irreversiblen Abbruchs- oder Übertragungsreaktionen, wenn außerdem die Initiierung des Kettenwachstums zu Beginn der Umsetzung erfolgt. Diese Charakteristika sind:^[99]

- a) eine scheinbare Kinetik erster Ordnung, $\ln([M]_0/[M])$ ist eine lineare Funktion der Reaktionsdauer t , idealerweise gilt: $\ln([M]_0/[M]) \sim t$
- b) ein linearer Anstieg des zahlenmittleren Polymerisationsgrades X_n bzw. der zahlenmittleren Molmasse M_n mit dem Umsatz u
- c) eine enge Molmassenverteilung (kleiner PDI nahe eins) beschrieben durch eine POISSON-Verteilung
- d) ein weiteres Kettenwachstum bei erneuter Zugabe eines Monomers, nachdem das ursprünglich vorhandene vollständig umgesetzt wurde

Diese Eigenschaften lassen sich auch auf eine RDRP übertragen, solange der Anteil an toten Polymerketten gering ist und der Austausch zwischen den schlafenden und aktiven Spezies schnell erfolgt. Anhand dieser Charakteristika kann zwischen konventionellen und kontrollierten radikalischen Polymerisationen unterschieden werden. Die Merkmale einer konventionellen radikalischen Polymerisation wurden bereits in den Kapiteln 2.1.1.2 und 2.1.1.3 beschrieben.

Zunächst soll die Kinetik betrachtet werden. Bei Polymerisationen mit degenerativem Transfer wird die Radikalkonzentration durch das Aktivierungs/Desaktivierungs-Gleichgewicht nicht beeinflusst, Terminierungen treten mit gleicher Wahrscheinlichkeit wie bei konventionellen Polymerisationen auf. Eine Kinetik erster Ordnung ergibt sich in diesem Fall, da Initiierung und Kettenabbruch mit gleichen Geschwindigkeiten erfolgen und somit eine stationäre Radikalkonzentration vorliegt.^[2] Die Beschreibung ist entsprechend nach Gleichung (6) möglich. Abweichungen von diesem Verhalten können sich aber bei einer langen Reaktionsdauer ergeben, wenn die noch vorhandene Konzentration des konventionellen Initiators deutlich von derjenigen zu Beginn der Umsetzung abweicht.

Im Unterschied zu Polymerisationen mit degenerativem Transfer zeichnen sich Reaktionen, die auf dem PRE beruhen, tatsächlich durch eine verminderte Wahrscheinlichkeit für Terminierungen aus, da das Gleichgewicht auf die Seite der schlafenden Ketten verschoben ist. Für kinetische Betrachtungen werden die Abbruchreaktionen deshalb oft vernachlässigt und eine stationäre Radikalkonzentration angenommen, welche sich aus dem

Aktivierungs/Desaktivierungs-Gleichgewicht ergibt. Im Fall der ATRP berechnet sich die Radikalkonzentration beispielsweise nach Gleichung (13). Eine Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit t ergibt dann entsprechend ebenfalls einen linearen Zusammenhang.^[2,64,75,86]

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = \frac{k_p \cdot K_{\text{ATRP}} \cdot [P_n - X] \cdot [M_t^n/L]}{[X - M_t^{n+1}/L]} \cdot t \quad (18)$$

Tatsächlich sollten die Abbruchreaktionen aber nicht vernachlässigt werden. FISCHER gibt in einem Übersichtsartikel zu Reaktionen basierend auf dem PRE eine detailliertere Beschreibung der Kinetik.^[38] Danach bedingen die Terminierungen, wenn diese auch mit geringerer Wahrscheinlichkeit auftreten, eine ständige Zunahme der Konzentration der persistenten Spezies und eine Abnahme der Makroradikalkonzentration. Es gilt daher, $\ln([M]_0/[M]) \sim t^{2/3}$. Dennoch wird oft ein linearer Zusammenhang beobachtet.^[32b,33,64] Laut FISCHER kann dies in vielen Fällen mit einem Überschuss der persistenten Spezies bereits zu Beginn der Umsetzung erklärt werden.^[38] Bei der ATRP wird beispielsweise mitunter dem Kupfer(I)- noch eine kleine Menge eines Kupfer(II)-Salzes zugesetzt. Sehr häufig ist das Kupfer(I)-Salz, aufgrund seiner Oxidationsempfindlichkeit, auch bereits mit Kupfer(II)-Verbindungen verunreinigt. WANG und MATYJASZEWSKI wiesen schon in einer ihrer ersten Publikationen zur ATRP auf eine verbesserte Kontrolle durch die Verwendung kleiner Mengen von Kupfer(II)-Salzen hin.^[64] Es liegt dann zu Beginn der Umsetzung eine geringere Konzentration an aktiven Ketten vor, die wesentlich von der Menge des eingesetzten Kupfer(II)-Salzes bestimmt wird. Terminierungen treten so bereits am Anfang der Umsetzung seltener auf und die weitere Anreicherung der höher oxidierten Spezies verläuft langsamer. Erst wenn eine zur eingesetzten Kupfer(II)-Konzentration vergleichbare Menge Kupfer(II) als Folge von Kettenabbrüchen gebildet wurde, wirkt sich eine weitere Konzentrationszunahme signifikant auf die Makroradikalkonzentration aus.^[38] Weiterhin kann der Abnahme der Konzentration der aktiven Ketten durch die ständige Bildung einer geringen Menge zusätzlicher Radikale, beispielsweise aufgrund von Verunreinigungen oder durch den Einsatz eines konventionellen Radikalstarters entgegengewirkt werden. Auch dann ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln([M]_0/[M])$ und der Zeit t .^[38]

Wie in Kapitel 2.1.1.2 gezeigt wurde, weist allerdings auch eine konventionelle radikalische Polymerisation scheinbar eine Kinetik erster Ordnung auf, solange die Initiatorkonzentration als konstant angesehen werden kann. Es zeigt sich dann ebenfalls der angesprochene lineare Zusammenhang. Deshalb gibt die Kinetik allein noch keinen Hinweis

auf eine kontrollierte Polymerisation, unabhängig davon, ob eine Reaktion mit degenerativem Transfer oder basierend auf dem PRE betrachtet wird. Sie erlaubt nur Rückschlüsse auf das Vorliegen einer konstanten Radikalkonzentration.

Ein wichtiges Kriterium für eine kontrollierte Umsetzung ist deshalb die Entwicklung der zahlenmittleren Molmasse M_n mit dem Umsatz u . Wie bei einer lebenden anionischen Polymerisation, ergibt sich auch bei einer RDRP ein linearer Zusammenhang.^[31,32,33,34a,64] Bei konventionellen Polymerisationen beobachtet man hingegen bereits bei einem kleinen Umsatz eine große mittlere Molmasse M_n , die im Verlauf der Polymerisation abnimmt, da die Konzentration des Monomers sinkt (vgl. Kapitel 2.1.1.3).

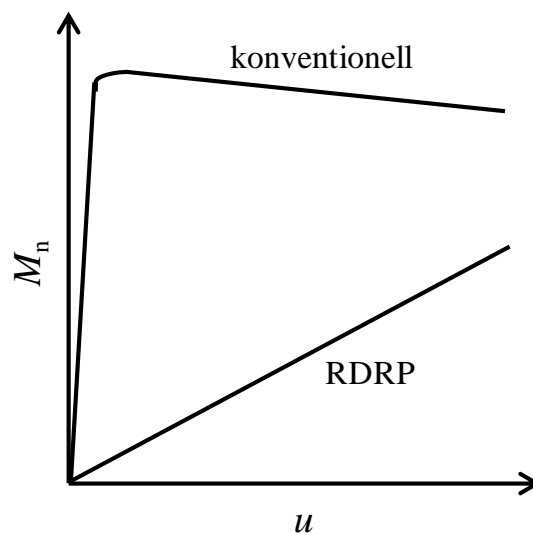


Abbildung 8 Abhängigkeit der zahlenmittleren Molmasse M_n vom Umsatz u

Aufgrund des linearen Zusammenhangs lässt sich die zu erwartende zahlenmittlere Molmasse M_n bei einer RDRP abhängig vom Umsatz berechnen. Bei der ATRP ergibt sie sich aus der Anzahl der umgesetzten Monomermoleküle und der verwendeten Menge des Initiators R-X. Der Umsatz u ist definiert als:

$$u = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad (19)$$

Damit erhält man:^[2,32,64]

$$M_{n,theo} = \frac{[M]_0 - [M]}{[R-X]_0} \cdot M_{Mon} = \frac{[M]_0}{[R-X]_0} \cdot u \cdot M_{Mon} \quad (20)$$

Dabei sind $[R-X]_0$ und M_{Mon} die Konzentration des eingesetzten Initiators und die Molmasse des Monomers.

Bei der RAFT-Polymerisation wird das Kettenwachstum sowohl von den Radikalen $R\bullet$ (siehe Schema 15), die aus dem RAFT-Agens freigesetzt werden, als auch von den Radikalen $I\bullet$, die beim Zerfall des konventionellen Radikalstarters entstehen, initiiert. Für die Berechnung der Molmasse M_n müssen daher sowohl die Konzentration des eingesetzten RAFT-Agens, als auch die des Initiators berücksichtigt werden. Man erhält somit:^[58,93]

$$M_{n,\text{theo}} = \frac{[M]_0}{[\text{RAFT-A}]_0 + d \cdot f \cdot [I]_0 \cdot (1 - e^{-k_d t})} \cdot u \cdot M_{\text{Mon}} \quad (21)$$

$[\text{RAFT-A}]_0$ in Gleichung (21) ist die Konzentration des eingesetzten RAFT-Agens und d ein Faktor, der beschreibt, wie viele Ketten aus der Terminierung zweier Radikale entstehen.^[58,93] Erfolgt der Kettenabbruch ausschließlich durch Kombination, so ist $d = 1$, bei reiner Disproportionierung hingegen gilt $d = 2$.

Wie man Gleichung (21) entnimmt, ergibt sich bei der RAFT-Polymerisation nicht exakt ein linearer Zusammenhang, da der Initiator ständig neue Primärradikale bildet. Ist das RAFT-Agens aber in großem Überschuss vorhanden oder die Zersetzung des Radikalbildners ausreichend langsam, können die durch den Initiatorzerfall gebildeten Polymerketten vernachlässigt werden. In diesem Fall vereinfacht sich Gleichung (21) zu:^[34b,93]

$$M_{n,\text{theo}} = \frac{[M]_0}{[\text{RAFT-A}]_0} \cdot u \cdot M_{\text{Mon}} \quad (22)$$

Es ist noch anzumerken, dass in den Gleichungen (20) bis (22) jeweils die Molmassen des ATRP-Initiators bzw. des RAFT-Agens vernachlässigt wurden, da diese verglichen mit der mittleren Molmasse der Ketten klein sind.

Ein weiteres wichtiges Charakteristikum, durch das sich eine radikalische Polymerisation mit reversibler Desaktivierung von einer konventionellen unterscheidet, ist die Breite der Molmassenverteilung. Ebenso wie bei der lebenden anionischen Polymerisation ergibt sich bei einer RDRP eine enge Verteilung. Der Polymolekularitätsindex ist typischerweise kleiner als 1,5.^[29,31,32,33,34,64] Da allerdings immer ein geringer Anteil an toten Polymerketten vorliegt, ist dennoch ein größerer PDI als bei einer echten lebenden Polymerisation zu erwarten. Es liegt also keine Poisson-Verteilung vor. Der PDI hängt unter anderem vom Umsatz und dem

Verhältnis von Wachstums- und Desaktivierungsgeschwindigkeit ab. Mit steigendem Umsatz wird die Verteilung schmaler.^[2]

Ein besonders für technische Anwendungen bedeutender Vorteil der RDRP gegenüber einer konventionellen Polymerisation besteht außerdem in der Möglichkeit, Blockcopolymere zu synthetisieren.^[27,28,31,32,34] Der Grund dafür ist, dass die Mehrzahl der Ketten als schlafende Spezies vorliegt und es nur einen geringen Anteil an toten Polymerketten gibt. Nach erfolgter Umsetzung eines Monomers besitzen die Makromoleküle daher immer noch die Fähigkeit, weiter zu wachsen. Durch die Zugabe eines zweiten Monomers können so Blockcopolymere erhalten werden. Deren Bildung belegt insofern den lebenden Charakter der Mehrheit der Ketten.

2.2 Polymernetzwerke und –gele

2.2.1 Einführung

Werden einzelne Polymerketten zu einem makroskopischen, dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, sind einige bemerkenswerte Eigenschaftsänderungen zu beobachten. Ein wesentlicher Unterschied betrifft die Löslichkeit. Ein Polymernetzwerk ist unlöslich in einem Solvens, welches das nicht-vernetzte Polymer lösen würde. Es quillt lediglich auf, da es als ein einzelnes, „unendlich“ großes Molekül aufzufassen ist, welches sich durch die gesamte Probe erstreckt.^[100] Der Begriff „unendlich“ meint in diesem Zusammenhang, dass die räumliche Ausdehnung um viele Größenordnungen über der von nicht-vernetzten Makromolekülen liegt.

In einem Solvens gequollene Polymernetzwerke werden auch als Gele bezeichnet. Man unterscheidet dabei zwischen physikalischen und chemischen Gelen. Bei chemischen Gelen werden permanente Verknüpfungspunkte zwischen den Polymerketten in Form von kovalenten Bindungen gebildet. Physikalische Gele beruhen hingegen auf anderen Wechselwirkungen. Man unterscheidet dabei zwischen starken und schwachen Gelen. Bei schwachen physikalischen Gelen liegen nur temporäre Verknüpfungspunkte vor, beispielsweise basierend auf Wasserstoffbrücken oder ionischen Wechselwirkungen. Starke physikalische Gele basieren dagegen unter auf der Bildung von lamellaren Mikrokristallen oder bei ABA-Triblockcopolymeren auf der Bildung von glasartigen Knotenpunkten durch die endständigen Blöcke. Die Auflösung dieser Verknüpfungspunkte erfolgt meist erst bei höheren Temperaturen, so dass sie nicht als temporär betrachtet werden können.^[100]

Chemische Gele werden durch Polyreaktionen unter Verwendung von tri- oder höher funktionellen Monomeren, welche als Vernetzer dienen, synthetisiert (zur Funktionalität siehe Kapitel 2.2.2). Beispiele dafür sind unter anderem die Veresterung einer bifunktionellen Säure mit einem trifunktionellen Alkohol oder die radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Divinylcomonomers. Ein anderer Ansatz zur Synthese chemischer Gele besteht in der Vernetzung bereits vorliegender Polymerketten. Diese Vernetzung kann zufällig an verschiedenen Positionen entlang der Ketten erfolgen, ein bekanntes Beispiel ist die Vulkanisierung von natürlichem Kautschuk durch Schwefel, andererseits können die Polymerketten aber auch gezielt über reaktive, multifunktionelle, endständige Gruppen verknüpft werden.^[100]

Eine kurze Zusammenfassung verschiedener Methoden zur Synthese von Polymernetzwerken gibt auch ein Übersichtartikel von ERMAN und MARK zur Gummielastizität^[101].

Im Folgenden soll nun zunächst die FLORY-STOCKMAYER-Theorie zur Gelierung erläutert werden, bevor die Elastizität von Polymernetzwerken, ihr Quellverhalten und mögliche Inhomogenitäten in ihrer Struktur näher beschrieben werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den chemischen Gelen.

2.2.2 Definition des Gelpunktes und die FLORY-STOCKMAYER-Theorie der Gelierung

Unabhängig davon, ob ein chemisches Gel durch die nachträgliche Vernetzung von linearen Ketten oder durch eine Polyreaktion in Gegenwart eines höher funktionellen Monomers gebildet wird, es entstehen zunächst immer verzweigte Ketten. Diese sind in einem geeigneten Solvens noch löslich, man spricht daher von einem Sol. Bei fortschreitendem Umsatz erfolgt der Übergang vom Sol zum Gel, welches unlöslich ist. Diese Umwandlung wird auch als Gelierung bezeichnet. Der Gelpunkt ist dabei durch das erstmalige Auftreten eines „unendlich“ großen Moleküls, das sich durch die gesamte Probe erstreckt, gekennzeichnet.^[100]

Bereits in den Dreißigerjahren des 20. Jahrhunderts führte unter anderem CAROTHERS die Gelierung auf die Bildung eines „unendlich“ großen Moleküls zurück.^[102,103] Eine erste quantitative Theorie wurde aber erst zu Beginn der Vierzigerjahre von FLORY entwickelt.^[104–106] Dabei ging er von zwei wesentlichen Voraussetzungen aus.^[104] Zum einen sollte die Reaktivität einer einzelnen funktionellen Gruppe nicht von der Reaktion weiterer Gruppen im Molekül beeinflusst werden und unabhängig von der Größe des Polymermoleküls sein, zum anderen sollten keine intramolekularen Reaktionen auftreten. Die erste Bedingung ist gleichbedeutend mit einer vollkommen zufälligen Verknüpfung der Monomere bzw. der Polymerketten. FLORY betrachtete nun Verzweigungen in Polymeren und definierte zunächst α als die Wahrscheinlichkeit, dass eine von einem Verzweigungspunkt ausgehende Kette in einem weiteren Verzweigungspunkt endet, und nicht in einer terminalen Endgruppe. Als Kette bezeichnete er dabei ein Segment zwischen zwei Verzweigungspunkten oder einem Verzweigungspunkt und einer Endgruppe. Er betrachtete dann zunächst eine zufällig ausgewählte Kette. Die von ihr ausgehenden Verzweigungen endeten mit der Wahrscheinlichkeit α jeweils wieder in einem weiteren Verzweigungspunkt, von dem neue

Ketten ausgingen. Diese endeten ebenfalls wieder mit der Wahrscheinlichkeit α in einem weiteren Verzweigungspunkt usw. Laut FLORY bestand die kritische Bedingung für die Gelierung, also die Bildung eines „unendlich“ ausgedehnten Netzwerks, nun darin, dass auf jeder Ebene genauso viele Verzweigungspunkte vorliegen mussten, wie auf der vorherigen. Würde hingegen die Anzahl von Ebene zu Ebene abnehmen, so wäre die Bildung eines „unendlich“ großen Moleküls nicht möglich. Wie groß die Wahrscheinlichkeit α sein muss, um diese Bedingung zu erfüllen, ist von der Funktionalität f der Einheit abhängig, die die Verknüpfung zwischen den Ketten bildet. Die Funktionalität f ist definiert als die Zahl der Monomere, mit denen diese Einheit im Polymer maximal verbunden sein kann.^[107] In einer Polykondensation dient Glycerol beispielsweise als trifunktioneller Vernetzer, während ein Divinylmonomer in einer radikalischen Polymerisation ein tetrafunktioneller Vernetzer ist. Da ein Verzweigungspunkt am Ende einer Kette eine Verknüpfung mit $f-1$ weiteren Ketten bildet und die kritische Bedingung erfüllt ist, wenn eine von diesen Ketten wiederum in einem Verzweigungspunkt endet, gilt:^[104]

$$\alpha_c = \frac{1}{f-1} \quad (23)$$

Eine Gelierung ist möglich, wenn dieser kritische Wert überschritten wird. Dabei hängt α vom Umsatz, aber auch von der Zusammensetzung des Systems, also beispielsweise vom Verhältnis der Mengen des Vernetzers und des bifunktionellen Monomers, ab. FLORY leitete exakte Zusammenhänge für einige einfache Reaktionen her, mit denen er für verschiedene Polykondensationen die zu erwartenden Umsätze am Gelpunkt berechnen konnte. Die experimentell ermittelten Werte waren nur geringfügig größer. Diese Abweichungen führte er auf intramolekulare Reaktionen zurück, die in seinem theoretischen Ansatz unberücksichtigt blieben.^[104]

FLORY betrachtete weiterhin die molekulare Größenverteilung bei einer Polyreaktion mit einem trifunktionellen Vernetzer.^[105] Das zentrale Ergebnis war, dass das Zahlenmittel der Molmasse M_n am Gelpunkt einen endlichen Wert annimmt und das Gewichtsmittel M_w divergiert. Diese Ergebnisse ließen sich auch auf eine Vernetzung von Polymerketten mit einem trifunktionellen Vernetzer über endständige Gruppen beziehen.

Eine andere, von FLORY theoretisch beschriebene Reaktion war die Vernetzung von Primärketten einheitlicher Länge über tetrafunktionelle Einheiten. Allerdings bezog er sich in diesem Fall auf eine zufällige Verteilung dieser Einheiten entlang der Primärketten und nicht

auf eine Vernetzung über endständige Gruppen.^[106] Er konnte zeigen, dass der kritische Punkt für die Gelierung erreicht ist, wenn die Zahl der gebildeten Verknüpfungspunkte zwischen den Ketten halb so groß ist wie die Zahl der Primärketten.

Den Begriff Primärkette oder Primärmolekül (engl. primary molecule) verwendete FLORY erst in seinem Buch „Principles of polymer chemistry“.^[107] Er ist von der zuvor gebrauchten Definition einer Kette zu unterscheiden. Diese bezog sich auf Ketten zwischen zwei Verknüpfungspunkten oder einem Verknüpfungspunkt und einer terminalen Endgruppe. Die Primärketten sind hingegen diejenigen, die vor der Vernetzung vorlagen oder vorliegen würden, wenn man alle Verknüpfungen auflöste. Das von FLORY aufgestellte Modell eignet sich zur Beschreibung der Vulkanisierung von Kautschuk, mit der Einschränkung, dass nur Primärketten einheitlicher Länge betrachtet wurden. Weiterhin ist es auch auf radikalische Polymerisationen mit einem Divinylcomonomer übertragbar, wenn die Reaktivitäten der Vinylgruppen im Mono- und Divinylmonomer identisch sind.^[106]

FLORYs Theorie der Gelierung wurde von STOCKMAYER bereits 1943 verallgemeinert.^[108] Dieser beschrieb molekulare Größenverteilungen für Polyreaktionen mit Vernetzern beliebiger Funktionalität. In einem folgendem Artikel erweiterte er außerdem FLORYs Modell der Vulkanisierung von Kautschuk bzw. der Polymerisation unter Verwendung eines Divinylcomonomers.^[109] Während sich FLORY auf Ketten einheitlicher Länge beschränkte, betrachtete STOCKMAYER beliebige Größenverteilungen der Primärketten. Wie FLORY^[106] verwendete er zur Beschreibung den so genannten Vernetzungsindex γ (engl. cross-linking index), welcher das Zahlenmittel der Anzahl an vernetzten Einheiten pro Kette ist. Dabei ist zu beachten, dass etwa ein Divinylmonomer zwei solcher Einheiten bildet, da es zwei Doppelbindungen besitzt. Ein Verknüpfungspunkt zwischen zwei Ketten beinhaltet also zwei vernetzte Einheiten, eine pro Kette. In Abbildung 9 sind die beiden Einheiten in rot und grün hervorgehoben.

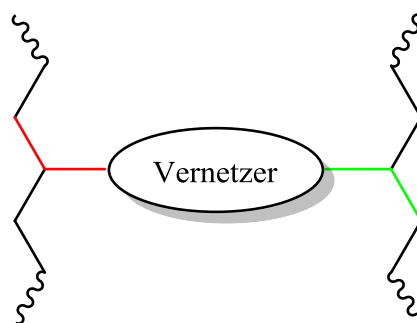


Abbildung 9 Schematische Darstellung eines tetrafunktionellen Verknüpfungspunktes

FLORY erhielt für Primärketten einheitlicher Länge einen kritischen Wert von $\gamma_c = 1$.^[106] Auf einen tetrafunktionellen Vernetzer bezogen bedeutete dies, dass für eine Gelierung genauso viele vernetzte Einheiten oder halb so viele Verknüpfungspunkte gebildet werden mussten, wie Primärketten vorlagen. STOCKMAYER erhielt hingegen als allgemeinen Ausdruck:^[109]

$$\gamma_c = \frac{X_{n,PK}}{X_{w,PK}} = \frac{M_{n,PK}}{M_{w,PK}} \quad (24)$$

Dabei sind $X_{n,PK}$ und $X_{w,PK}$ bzw. $M_{n,PK}$ und $M_{w,PK}$ das Zahlen- oder Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades bzw. der Molmasse bezogen auf die Primärketten vor der Vernetzung. Für Ketten einheitlicher Länge ergibt Gleichung (24) den von FLORY hergeleiteten kritischen Wert.

Die FLORY-STOCKMAYER-Theorie kann auch als Perkulationsproblem auf einem BETHE-Gitter betrachtet werden, wie es unter anderem von RUBINSTEIN und COLBY in ihrem Buch „Polymer Physics“ erläutert wird.^[100] Dort wird außerdem kurz auf weiterentwickelte Modelle der Gelierung, wie das kritischen Perkulationsmodell^[110] oder das Modell der kinetischen Gelierung,^[111] die Kettenwachstumsreaktionen besser beschreiben können, eingegangen. Diese Modelle betrachten die Gelierung als Perkulation auf beispielsweise kubischen oder quadratischen Gittern. Sie haben den Vorteil, dass sie auch intramolekulare Reaktionen berücksichtigen.

2.2.3 Elastizität von Polymernetzwerken

2.2.3.1 Entropieelastizität

Eine Feder ist ein elastischer Körper: wird sie gedehnt oder gestaucht, so wirkt eine Rückstellkraft der Deformation entgegen. Um die Dehnung oder Stauchung aufrecht zu erhalten ist daher eine Kraft \vec{F} erforderlich. Bei nicht zu großen Deformationen ist diese Kraft \vec{F} der Strecke \vec{s} , um die die Feder gedehnt oder gestaucht wird, direkt proportional. Man spricht auch von einem HOOKE'schen Verhalten. Es ergibt sich mit der Federkonstante D :^[112]

$$\vec{F} = D \cdot \vec{s} \quad (25)$$

Ein Polymernetzwerk oberhalb der Glas temperatur zeigt ebenfalls ein elastisches Verhalten, denn die Netzketten können im Prinzip als eine Vielzahl von kleinen Federn aufgefasst werden. Es gibt jedoch einen bedeutenden Unterschied zu einer makroskopischen Feder. Deren Elastizität ist auf energetische Effekte zurückzuführen, ein Polymernetzwerk ist dagegen entropieelastisch.^[100] Wird eine Polymerkette gedehnt, so gibt es weniger Konformationen, die sie einnehmen kann, daher sinkt ihre Entropie. Für eine ideale Kette, also einer Kette, bei der es keine Wechselwirkungen zwischen weit voneinander entfernten Segmenten gibt, gilt:^[100]

$$S = -\frac{3}{2} \cdot k_B \cdot \frac{\vec{R}^2}{N \cdot b^2} + S_0 \quad (26)$$

Dabei ist S die Entropie der Kette mit dem End-zu-End-Vektor \vec{R} , k_B die BOLTZMANN-konstante, N die Anzahl der KUHN-Monomere in der Kette, b die KUHN-Länge und S_0 der Anteil der Entropie, welcher nur von der Zahl der KUHN-Monomere und nicht vom End-zu-End-Abstand abhängt. Die KUHN-Länge ist eine hypothetische Bindungslänge, die so gewählt ist, dass es zwischen den Richtungen benachbarter Bindungsvektoren keine Korrelation mehr gibt.^[100] Die Zahl der KUHN-Monomere entspricht daher nicht der Anzahl an chemischen Monomereinheiten, die die Kette aufbauen. Mit dem Ausdruck in Gleichung (26) ergibt sich für die Kraft, die zur Dehnung einer idealen Kette benötigt wird:^[100]

$$\vec{F} = \frac{3 \cdot k_B \cdot T}{N \cdot b^2} \cdot \vec{R} \quad (27)$$

T ist dabei die Temperatur, bei der die Kette gestreckt wird. Die Dehnung einer Polymerkette lässt sich also durch das HOOKE'sche Gesetz beschreiben. In Analogie zu Gleichung (25) wird der Term $3k_B T/(Nb^2)$ als entropische Federkonstante bezeichnet. Gleichung (26) und (27) setzen allerdings voraus, dass die Wahrscheinlichkeit, dass die Kette den End-zu-End-Vektor \vec{R} besitzt, näherungsweise über eine GAUßverteilung beschrieben werden kann. Dies gilt nur für kleine End-zu-End-Vektoren, daher wird das HOOKE'sche Verhalten nur beobachtet, wenn die Kette nicht zu sehr gedehnt wird.

2.2.3.2 Schubmodul und Elastizitätsmodul

Zur Beschreibung des Verhaltens eines idealelastischen Festkörpers wird das HOOKE'sche Gesetz meist in etwas anderer Form formuliert, als es für die Feder in Gleichung (25) dargestellt ist. Anstelle der Kraft \vec{F} wird die Spannung σ verwendet. Dies ist die Kraft bezogen auf die Querschnittsfläche A , auf die sie wirkt. Dabei müssen verschiedene Arten der Deformation unterschieden werden.^[100,112,113] Zum einen kann man die Probe uniaxial deformieren, sie also entlang einer Richtung dehnen oder komprimieren, wie es in Abbildung 10 dargestellt ist. Die dafür aufzuwendende Spannung wird bei einer Dehnung als Zugspannung bezeichnet, allgemein soll aber das Symbol σ_{uD} verwendet werden. Eine andere Art der Deformation ist das Scheren der Probe, dabei wirkt die Scherspannung σ_S parallel zur Fläche.

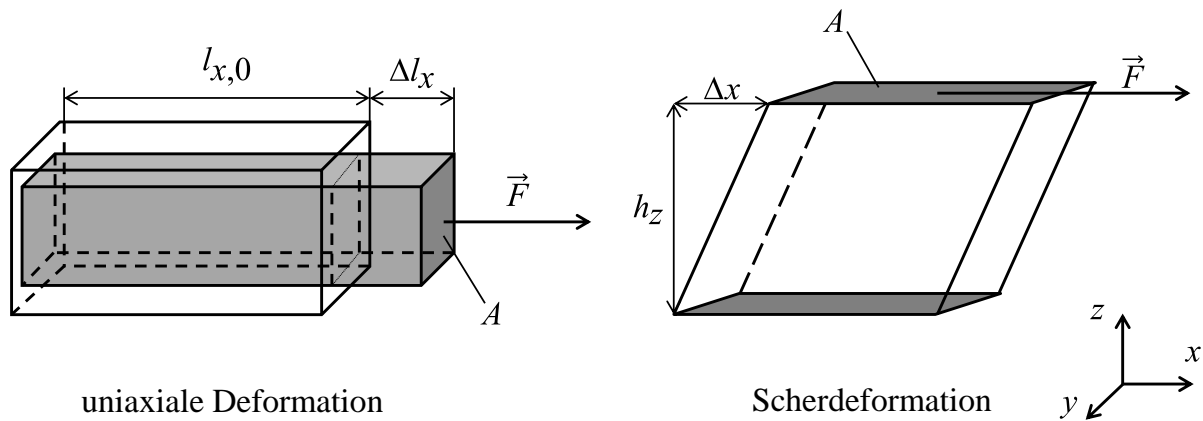


Abbildung 10 Schematische Darstellung einer uniaxialen Deformation und einer Scherdeformation, ähnliche Darstellungen auch in [100,112,113]

Die Schubspannung bedingt eine Scherdeformation γ , die gemäß Abbildung 10 wie folgt definiert ist:

$$\gamma = \frac{\Delta x}{h_z} \quad (28)$$

Entsprechend ergibt sich die uniaxiale Dehnung oder Kompression ε :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_x}{l_{x,0}} \quad (29)$$

Im Falle eines idealelastischen Festkörpers ist die Spannung der Deformation proportional und das HOOKE'sche Gesetz kann folgendermaßen formuliert werden:

$$\sigma_S = G \cdot \gamma \quad (30)$$

$$\sigma_{uD} = E \cdot \varepsilon \quad (31)$$

Die Proportionalitätsfaktoren werden als Schub- oder Schermodul G bzw. als Elastizitätsmodul E (engl. YOUNG's modulus) bezeichnet.

2.2.3.3 Modelle zur Beschreibung der Elastizität von Polymernetzwerken

Um die Elastizität von Polymernetzwerken zu beschreiben, wurden verschiedene Modelle entwickelt. Die beiden einfachsten sind das affine Netzwerkmodell, welches auf KUHN zurückgeht, und das Phantomnetzwerkmodell von JAMES und GUTH. Beide Modelle werden von ERMAN und MARK^[101] sowie von RUBINSTEIN und COLBY^[100] beschrieben. Weiterhin stellt JONES^[114] in seinem Buch „Soft condensed matter“ die wichtigsten Ergebnisse des affinen Netzwerkmodells in übersichtlicher Form zusammen, eine ausführliche Darstellung gibt unter anderem FLORY.^[107]

Sowohl das affine als auch das Phantomnetzwerkmodell gehen von identischen, idealen Netzketten aus. Dies bedeutet insbesondere, dass sich die Ketten gegenseitig durchdringen können, da keine abstoßenden Wechselwirkungen auftreten. Man spricht auch von Phantomketten. Ferner wird angenommen, dass die Gestalt der Ketten derjenigen von nicht-vernetzten Ketten entspricht und durch eine GAUßstatistik beschrieben werden kann.

Beim affinen Netzwerkmodell wird nun angenommen, dass alle Knotenpunkte des Netzwerks fixiert sind, also nicht fluktuieren können. Die relative Deformation einer einzelnen Netzkette, also der Kette zwischen zwei Knotenpunkten, entspricht dann derjenigen des gesamten Netzwerks. Sie kann in den verschiedenen Raumrichtungen durch die Faktoren λ_x , λ_y und λ_z beschrieben werden. Für die Deformation des Netzwerks in x -Richtung gilt beispielsweise:^[100]

$$l_x = \lambda_x \cdot l_{x,0} \quad (32)$$

Damit ergibt sich für die Deformation einer einzelnen Netzkette in x -Richtung:^[100]

$$R_x = \lambda_x \cdot R_{x,0} \quad (33)$$

Dabei sind $R_{x,0}$ und R_x die Komponenten des End-zu-End-Vektors in x -Richtung vor und nach der Deformation.

Das zentrale Ergebnis des affinen Netzwerkmodells ist ein Ausdruck für die Änderung ΔA der freien Energie bei Deformation des Netzwerks. Diese Beziehung kann ausgehend von der Entropie einer idealen Kette (siehe Gleichung (26)) hergeleitet werden. Für die Deformation unter konstantem Volumen gilt:^[100]

$$\Delta A = \frac{n \cdot k_B \cdot T}{2} \cdot (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (34)$$

Dabei steht n für die Anzahl an Netzketten im gesamten Netzwerk. Mit Gleichung (34) lassen sich nun verschiedene Arten der Deformation beschreiben. Für eine uniaxiale Deformation in x -Richtung gilt beispielsweise bei konstantem Volumen V , also für ein inkompressibles Material:^[100,107,114]

$$\lambda_x = \lambda; \quad \lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (35)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (34) und Ableiten nach der Länge l_x ergibt sich die in x -Richtung wirkende Kraft. Bezieht man diese auf die Fläche der nicht-deformierten Probe, $V/l_{x,0}$, erhält man für die Spannung σ_{uD} den Ausdruck:^[100,107]

$$\sigma_{uD} = v \cdot k_B \cdot T \cdot \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (36)$$

$v = n/V$ ist die Anzahldichte der Netzketten. Da weiterhin $\lambda = \varepsilon + 1$ gilt,^[114] folgt:

$$\sigma_{uD} = v \cdot k_B \cdot T \cdot \left(\varepsilon + 1 - \frac{1}{(\varepsilon + 1)^2} \right) \quad (37)$$

Anhand von Gleichung (37) wird deutlich, dass ein Polymernetzwerk unter uniaxialer Deformation kein HOOKE'sches Verhalten zeigt. Durch Ableiten nach ε lässt sich aber ein scheinbarer Elastizitätsmodul $E_{\text{app}}^{[115]}$ in Abhängigkeit von ε berechnen:

$$E_{\text{app}}(\varepsilon) = \frac{d\sigma_{\text{uD}}}{d\varepsilon} = \nu \cdot k_{\text{B}} \cdot T \cdot \left(1 + \frac{2}{(\varepsilon + 1)^3}\right) \quad (38)$$

Analog gilt in Abhängigkeit von λ :

$$E_{\text{app}}(\lambda) = \nu \cdot k_{\text{B}} \cdot T \cdot \left(1 + \frac{2}{\lambda^3}\right) \quad (39)$$

Ausgehend von Gleichung (34) kann ebenfalls ein Ausdruck für die Scherspannung hergeleitet werden. Es ergibt sich:^[107]

$$\sigma_{\text{S}} = \nu \cdot k_{\text{B}} \cdot T \cdot \gamma \quad (40)$$

Wie man Gleichung (40) entnimmt, zeigt ein Polymernetzwerk bei einer Scherdeformation, im Unterschied zur uniaxialen Deformation, das erwartete HOOKE'sche Verhalten. Ein Vergleich mit Gleichung (30) verdeutlicht, dass für den Schubmodul eines Polymernetzwerks gilt:^[100,114]

$$G = \nu \cdot k_{\text{B}} \cdot T \quad (41)$$

Der Schubmodul G hängt also vor allem von der Dichte der Netzketten ab. Wie in Kapitel 2.2.4.2 näher erläutert wird, können durch die Bestimmung dieses Moduls daher Informationen über Defekte in der Netzwerkstruktur gewonnen werden.

Verwendet man statt der Anzahlldichte ν die molare Dichte der Netzketten $\bar{\nu}$ so gilt:^[107]

$$G = \bar{\nu} \cdot \mathcal{R} \cdot T \quad (42)$$

Dabei ist \mathcal{R} die universelle Gaskonstante. Durch Einsetzen von Gleichung (41) in den Ausdruck für den Elastizitätsmodul lässt sich ein Zusammenhang zwischen beiden Moduln herstellen.^[115]

$$E_{\text{app}}(\lambda) = G \cdot \left(1 + \frac{2}{\lambda^3}\right) \quad (43)$$

Somit kann über eine uniaxiale Deformation ebenfalls der Schubmodul bestimmt werden. Für die Probe im nicht-deformierten Zustand ($\lambda = 1$) vereinfacht sich Gleichung (43) dann zu:^[114]

$$E = 3 \cdot G \quad (44)$$

Dieser Zusammenhang zwischen Elastizitäts- und Schubmodul gilt allgemein für isotrope und inkompressible Materialien.^[112,113]

Das zweite wichtige Modell zur Beschreibung der Gummielastizität ist das Phantomnetzwerkmodell. Im Unterschied zum affinen Modell geht es davon aus, dass nur die Knotenpunkte an der Oberfläche des Netzwerks fixiert sind, während die anderen um eine mittlere Position herum fluktuieren können. Als Folge dieser Fluktuationen ergeben sich kleinere Moduln, also weichere Netzwerke. Für den Schubmodul gilt mit der Funktionalität f des Vernetzers:^[100]

$$G = \bar{v} \cdot \mathcal{R} \cdot T \cdot \left(1 - \frac{2}{f}\right) \quad (45)$$

Sind die Knotenpunkte mit einer großen Anzahl an Netzketten verbunden, so ist ihre Fluktuation stark eingeschränkt. Die Netzwerke sind daher umso härter, je höher die Funktionalität des Vernetzers ist. Für sehr große Funktionalitäten f geht das Phantomnetzwerkmodell in das affine über.

In allen bisherigen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, dass die Gestalt der Netzketten derjenigen von nicht-vernetzten Ketten entspricht. Für den mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand einer freien Kette $\langle R^2 \rangle_{\text{Ref}}$ und den der Netzketten gleicher Molmasse $\langle R^2 \rangle_{\text{NK}}$ galt unter identischen Bedingungen:

$$\langle R^2 \rangle_{\text{NK}} = \langle R^2 \rangle_{\text{Ref}} \quad (46)$$

Diese Annahme ist aber nicht notwendiger Weise richtig.^[116] Beispielsweise kann während der Vernetzung ein Schrumpfen des Netzwerkes auftreten, was kleinere End-zu-End-Abstände bedingt. Daher ist es üblich, noch einen Korrekturfaktor einzuführen.^[113] Für das Phantomnetzwerkmodell gilt dann:

$$G = \bar{v} \cdot \mathcal{R} \cdot T \cdot \left(1 - \frac{2}{f}\right) \cdot \frac{\langle R^2 \rangle_{\text{NK}}}{\langle R^2 \rangle_{\text{Ref}}} \quad (47)$$

In vielen Fällen hat dieser Korrekturfaktor aber einen Wert von ungefähr eins und wird daher vernachlässigt.

Das affine und das Phantomnetzwerkmodell stellen zwei Grenzfälle zur Beschreibung der Gummielastizität dar. Das eine Modell lässt keine Fluktuationen der End-zu-End-Abstände der Netzketten zu, während sie im anderen Modell relativ ungehindert möglich sind. Eine gewisse Einschränkung besteht lediglich aufgrund der Verknüpfung der einzelnen Ketten an den Knotenpunkten. Tatsächlich sind Netzketten aber keine Phantomketten, ihre Fluktuationen werden daher auch dadurch behindert, dass sie von anderen Ketten umgeben sind. Es wurden deshalb weitere Modelle, wie das „constrained-junction“ Modell, entwickelt, die dies berücksichtigen und Moduln vorhersagen, welche zwischen den Ergebnissen des affinen und des Phantomnetzwerkmodells liegen. ERMANN und MARK^[101] sowie RUBINSTEIN und COLBY^[100] geben zu diesen Modellen ebenfalls einen Überblick.

Welches Modell sich zur Beschreibung eines bestimmten Polymernetzwerks am besten eignet, ist nicht immer eindeutig zu beantworten. Für Gele, also in einem Lösungsmittel gequollene Netzwerke, wird oft das Phantomnetzwerkmodell verwendet, denn aufgrund der Verdünnung ist die Fluktuation der Netzketten in diesem Fall nicht so stark eingeschränkt.^[115,117]

2.2.3.4 Bestimmung von Moduln durch rheologische Oszillationsexperimente

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, lässt sich die molare Dichte der Netzketten aus dem Schub- oder Elastizitätsmodul errechnen. Die experimentelle Bestimmung von Moduln durch rheologische Messungen ist daher eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung von Polymernetzwerken, oft werden diese Messungen als Oszillationsversuche^[100,112,113] durchgeführt. So kann etwa eine sich periodisch mit der Zeit ändernde Scherdeformation auf die Probe ausgeübt werden.^[100,112,113]

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (48)$$

Dabei sind γ_0 die Amplitude der Deformation und ω die Kreisfrequenz. Letztere ist mit der Frequenz der Scheroszillation f_S über folgende Beziehung verknüpft:

$$\omega = 2\pi \cdot f_S \quad (49)$$

Als Ergebnis des rheologischen Experiments wird dann die Spannung ermittelt, die sich im Material ergibt. Diese oszilliert mit der gleichen Frequenz wie die Deformation, aber nicht notwendiger Weise in Phase mit dieser. Bei der jeweiligen Frequenz ergibt sich mit der Amplitude $\sigma_{S,0}$ und dem Phasenverschiebungswinkel δ .^[100,112,113]

$$\sigma_S(t) = \sigma_{S,0} \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (50)$$

Ist die Probe nun ein idealelastischer Festkörper, so sind Deformation und Spannung in Phase, da sich das Verhalten mit dem HOOKE'schen Gesetz (Gleichung (30)) beschreiben lässt. Der Phasenverschiebungswinkel beträgt $\delta = 0^\circ$. Im Fall einer idealviskosen Flüssigkeit, auch als NEWTON'sche Flüssigkeit bezeichnet, ist die Spannung dagegen gegenüber der Deformation um $\delta = 90^\circ$ phasenverschoben. Sie ist nun nicht der Deformation, sondern deren Ableitung nach der Zeit, der so genannten Scherrate, proportional. Mit der Viskosität η gilt:^[100,112,113]

$$\sigma_S = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (51)$$

Viele reale Proben sind weder idealelastisch noch idealviskos. Man bezeichnet sie als viskoelastisch und unterscheidet zwischen viskoelastischen Festkörpern, wie Polymergelen, und viskoelastischen Flüssigkeiten, wie Polymerschmelzen. Bei diesen Materialien treten Phasenverschiebungswinkel $0^\circ < \delta < 90^\circ$ auf. Als Folge dessen ergeben sich komplexe Moduln und Viskositäten, die sich jeweils aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammensetzen. Für den komplexen Schubmodul G^* gilt:^[100,112,113]

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma_S(t)}{\gamma(t)} = G'(\omega) + i \cdot G''(\omega) \quad (52)$$

Der Realteil G' wird auch als Speichermodul bezeichnet. Er beschreibt den Anteil der Energie, der bei der Verformung elastisch gespeichert wird. Nach dem Ende der äußeren Krafteinwirkung steht diese Energie zur Verfügung, um die ursprüngliche Form zumindest teilweise wiederherzustellen. Im Gegensatz dazu beschreibt der Imaginärteil G'' die Energie, die bei der Verformung verloren geht, da sie beispielsweise in Wärme dissipiert wird. Er steht somit für die viskosen Eigenschaften und wird als Verlustmodul bezeichnet. Die beiden Anteile ergeben sich aus dem Verhältnis der Amplituden von Scherspannung und Scherdeformation sowie dem Phasenverschiebungswinkel:^[100,112,113]

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_{S,0}}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (53)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_{S,0}}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (54)$$

Das Verhältnis der Amplituden entspricht dabei dem Betrag des komplexen Moduls:^[113]

$$|G^*(\omega)| = \frac{\sigma_{S,0}}{\gamma_0} \quad (55)$$

Zum Vergleich der elastischen und viskosen Eigenschaften einer Probe definiert man ferner noch den Verlustfaktor $\tan \delta$ als Verhältnis von Verlust- und Speichermodul:^[100,112]

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (56)$$

Wie in den obigen Gleichungen dargestellt, sind die Moduln in Oszillationsexperimenten frequenzabhängig. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Grenzfall sehr kleiner Frequenzen, in dem sich viskoelastische Festkörper und Flüssigkeiten unterschiedlich verhalten. Eine viskoelastische Flüssigkeit weist in diesem Bereich einen Verlustfaktor größer als eins auf, ein viskoelastischer Festkörper hingegen einen kleiner als eins. In letzterem Fall wird bei kleinen Frequenzen außerdem ein konstanter Speichermodul, der so genannte Gleichgewichtsmodul G_{Gl} , beobachtet:^[100]

$$G_{Gl} = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega) \quad (57)$$

Aus diesem Gleichgewichtsmodul kann die molare Netzkettendichte berechnet werden. In ähnlicher Weise wie dies hier für eine Scherdeformation gezeigt wurde, lassen sich auch bei einer uniaxialen Deformation ein komplexer Elastizitätsmodul E^* sowie ein Speichermodul E' und ein Verlustmodul E'' definieren.

2.2.3.5 Quellung von Polymergelen

Eine Eigenschaft von Polymernetzwerken, die eng verknüpft ist mit der Elastizität, ist ihre Fähigkeit, in einem geeigneten Lösungsmittel aufzuquellen. Die Ursache für das Quellen der Probe ist der osmotische Druck. Diesem wirkt eine elastische Rückstellkraft aufgrund des Streckens der Polymerketten entgegen. Als Folge dessen stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der durch den Gleichgewichtsquellungsgrad beschrieben werden kann.^[100]

$$Q_V = \frac{V_{eq}}{V_{tr}} \quad (58)$$

Dabei bedeuten V_{eq} das Volumen der Probe im Quellungsgleichgewicht und V_{tr} das Volumen der getrockneten Probe, also ohne Lösungsmittel. Alternativ kann der Gleichgewichtszustand auch unter Verwendung der Massen definiert werden:

$$Q_m = \frac{m_{eq}}{m_{tr}} \quad (59)$$

Q_V und Q_m sind nicht identisch, können aber bei Kenntnis der Dichten des Solvens ρ_{LM} und des Polymers ρ_{Pol} ineinander umgerechnet werden.^[118]

$$Q_V = 1 + \frac{(Q_m - 1) \cdot \rho_{Pol}}{\rho_{LM}} \quad (60)$$

Wenn das Polymernetzwerk bereits in Lösung synthetisiert wurde, wird der Quellungsgrad häufig auch auf den Zustand der Herstellung (V_0 , m_0), und nicht auf den des trockenen Netzwerks, bezogen. Man spricht dann vom relativen Gleichgewichtsquellungsgrad:^[115]

$$q_V = \frac{V_{eq}}{V_0} \quad (61)$$

$$q_m = \frac{m_{\text{eq}}}{m_0} \quad (62)$$

Wie stark eine Probe aufquillt, ist in hohem Maße von der Vernetzungsdichte abhängig. Je höher die Netzkettendichte ist, umso kleiner ist der zu erwartende Quellungsgrad. Einen wichtigen Einfluss übt aber auch das Lösungsmittel aus, da es die Konformation der Ketten beeinflusst.^[100] Als Grenzfälle können hier das athermische und das θ -Lösungsmittel betrachtet werden.^[100] In einem θ -Lösungsmittel haben die Ketten eine nahezu ideale Konformation, da sich die anziehenden und die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Monomeren der Ketten gerade ausgleichen. In einem athermischen Lösungsmittel gibt es dagegen zwischen den attraktiven Wechselwirkungen der Monomere untereinander und mit dem Lösungsmittel keine energetischen Unterschiede, so dass die Gestalt der Ketten ausschließlich durch die abstoßenden Wechselwirkungen bestimmt wird. Die Ketten weisen daher größere mittlere quadratische End-zu-End-Abstände auf.

Beim Aufquellen nimmt einerseits die molare Dichte der Netzketten ab, andererseits werden die Ketten aber gestreckt, was ihre freie Energie erhöht. Diese beiden Effekte beeinflussen den Modul des Gels. Um dies zu beschreiben kann wiederum der Faktor λ , der bereits in Abschnitt 2.2.3.3 definiert worden war, verwendet werden. Der Schubmodul lässt sich dann unter der Bedingung, dass die Probe gleichmäßig aufquillt und somit $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z = \lambda$ ist, folgendermaßen formulieren (vgl. Gleichung (47)):^[100]

$$G \sim \bar{v} \cdot \mathcal{R} \cdot T \cdot \frac{\lambda^2 \cdot \langle R_0^2 \rangle_{\text{NK}}}{\langle R^2 \rangle_{\text{Ref}}} \quad (63)$$

Dabei ist zu beachten, dass die molare Dichte der Netzketten nicht mehr der Dichte im Herstellungszustand entspricht. Mit Hilfe des relativen Volumenquellungsgrades kann sie im Quellungsgleichgewicht aber zu dieser in Beziehung gesetzt werden:

$$\bar{v}_{\text{eq}} = \frac{\bar{v}_0}{q_V} \quad (64)$$

Dabei sind \bar{v}_0 und \bar{v}_{eq} die molaren Netzkettendichten im Herstellungszustand und im Quellungsgleichgewicht. Der Faktor λ lässt sich im Quellungsgleichgewicht ebenfalls durch q_V ausdrücken:^[100]

$$\lambda_{eq} = \left(\frac{V_{eq}}{V_0} \right)^{1/3} = q_V^{1/3} \quad (65)$$

Bei Verwendung des Phantomnetzwerkmodells ergibt sich damit in einem θ -Lösungsmittel für den Modul im Quellungsgleichgewicht, G_{eq} :

$$G_{eq} = \left(1 - \frac{2}{f} \right) \cdot \bar{v}_{eq} \cdot \mathcal{R} \cdot T \cdot \lambda_{eq}^2 = \left(1 - \frac{2}{f} \right) \cdot \mathcal{R} \cdot T \cdot \bar{v}_0 \cdot q_V^{-1/3} \quad (66)$$

Es kann ebenfalls eine Beziehung zwischen dem Modul des Gels im Herstellungszustand, G_0 , und dem zu erwartenden relativen Gleichgewichtsquellungsgrad hergestellt werden (vgl. Zusammenhang zwischen dem Modul des trockenen Gels und Q_V ^[100]). In einem θ -Lösungsmittel gilt:

$$q_V \sim G_0^{-3/8} \sim \bar{v}_0^{-3/8} \quad (67)$$

Im athermischen Lösungsmittel ergibt sich hingegen:^[100]

$$q_V \sim G_0^{-0,57} \sim \bar{v}_0^{-0,57} \quad (68)$$

Durch die Überprüfung dieser Skalengesetze lassen sich somit Aussagen über die Eigenschaften des Quellungsmittels treffen.

2.2.4 Inhomogenitäten und Netzwerkdefekte

2.2.4.1 Einführung

Im Abschnitt 2.2.3.3 wurden verschiedene Modelle zur Beschreibung der Gummielastizität vorgestellt. Diese Modelle bezogen sich auf perfekte Netzwerke, also solche, die eine homogene Verteilung der Knotenpunkte in der gesamten Probe besitzen und keine Defekte aufweisen. Reale Netzwerke sind nicht perfekt, in ihrer Struktur treten unter anderem lose Netzketten (engl. dangling chains) und Schlaufen (engl. dangling loops) sowie permanente Verschlaufungen (engl. entanglements) auf (vgl. Abbildung 11).^[100,107,119] Wie im folgenden Abschnitt erläutert wird, beeinflussen solche Defekte die Elastizität des Netzwerks. Ihre Bildung ist vom Mechanismus der Vernetzung (Vulkanisierung, Stufen- oder Kettenwachstumspolymerisation, ...) sowie von den Bedingungen während der Gelierung (Konzentration, Länge der Primärketten, ...) abhängig. So entstehen lose Schlaufen beispielsweise, wenn während der Vernetzung viele intramolekulare Reaktionen (Cyclisierungen) auftreten. Manchmal werden diese Defekte auch als topologische Inhomogenitäten^[120] bezeichnet.

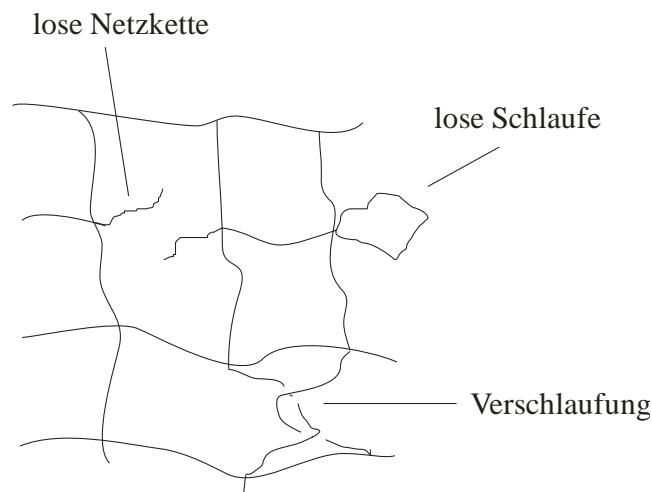


Abbildung 11 Netzwerkdefekte, vgl. [100,107,119]

Neben den topologischen gibt es in realen Netzwerken auch räumliche Inhomogenitäten (Abbildung 12).^[119–122] Sie beruhen auf einer ungleichmäßigen Verteilung der Knotenpunkte im Netzwerk, was bedeutet, dass in einigen Bereichen die Knotenpunktsdichte höher ist als in anderen. Dies ist oft mit Konzentrationsfluktuationen des polymeren Materials verbunden, vor allem, wenn das Netzwerk aufquillt, denn die schwächer vernetzten Bereiche zeigen größere Volumenänderungen.^[122] Diese Konzentrationsschwankungen sind aufgrund der Vernetzung

permanent, also „eingefroren“, und treten zusätzlich zu den thermischen Fluktuationen auf, welche auch in Polymerlösungen beobachtet werden. Als Folge dessen sind in Streuexperimenten an Polymergelen höhere Intensitäten zu erwarten als bei entsprechenden Polymerlösungen.^[122,123]

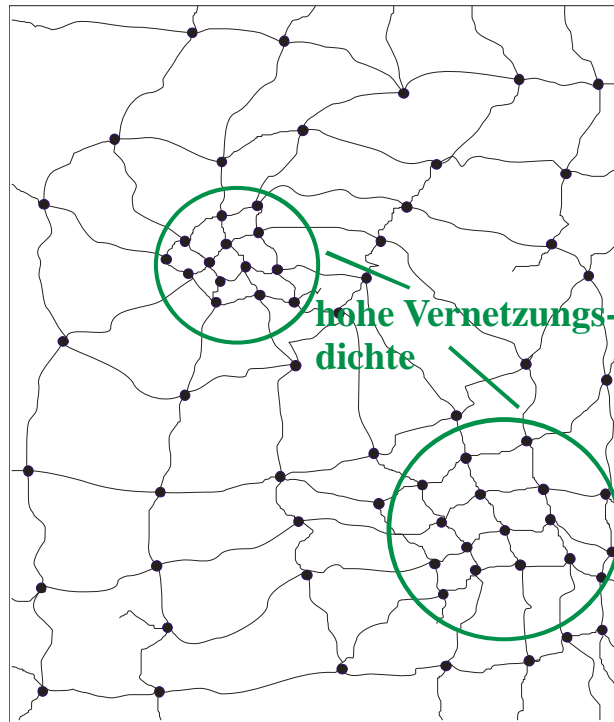


Abbildung 12 Räumliche Inhomogenitäten

Im Folgenden soll der Begriff „Inhomogenitäten“ ausschließlich auf die ungleichmäßige Verteilung der Knotenpunkte und die damit verbundenen Konzentrationsfluktuationen bezogen werden. Topologische Inhomogenitäten werden stattdessen als Netzwerkdefekte bezeichnet.

2.2.4.2 Bestimmung von Netzwerkdefekten mittels Rheologie

Defekte beeinflussen die Netzwerkelastizität. So sind lose Netzketten oder Schlaufen elastisch inaktiv, das bedeutet, sie tragen nicht zum Modul bei. Im Gegensatz dazu erhöhen permanente Verschlaufungen die Anzahl an elastisch wirksamen Ketten.^[100,107,119] Aus der Bestimmung des Moduls lassen sich daher Rückschlüsse auf das Vorliegen von Defekten ziehen, wie im Folgenden erläutert werden soll.^[20,124,125]

Die Zahl der elastisch wirksamen Netzketten lässt sich mit den in Abschnitt 2.2.3.3 beschriebenen Modellen eines idealen Netzwerks aus dem experimentell bestimmten Modul erhalten. Mit dem Phantomnetzwerkmodell ergibt sich aus Gleichung (47):

$$\bar{v}_{\text{eff}} = \frac{G}{(1 - 2/f) \cdot \mathcal{R} \cdot T} \cdot \frac{\langle R^2 \rangle_{\text{Ref}}}{\langle R^2 \rangle_{\text{NK}}} \quad (69)$$

\bar{v}_{eff} ist die molare Dichte der elastisch aktiven Netzketten. Sie kann zu der erwarteten Dichte, \bar{v}_{th} , in Beziehung gesetzt werden. Diese ergibt sich aus der bei der Polyreaktion eingesetzten Menge an Vernetzer, wenn vorausgesetzt wird, dass ein perfektes Netzwerk ohne Defekte entsteht. Jedes Vernetzermolekül bildet dann einen Knotenpunkt, welcher ausschließlich mit elastisch aktiven Ketten entsprechend seiner Funktionalität verknüpft ist. Es gilt daher (vgl. Zusammenhang zwischen der Dichte der Knotenpunkte und der Dichte der Netzketten für ein perfektes Netzwerk^[100]):

$$\bar{v}_{\text{th}} = \frac{c_{\text{Vern.}} \cdot f}{2} \quad (70)$$

$c_{\text{Vern.}}$ ist dabei die molare Konzentration des Vernetzers in der Reaktionslösung. Bei einer Funktionalität von $f = 4$ entspricht \bar{v}_{th} genau der doppelten Vernetzerkonzentration.

Weist die Struktur eines Polymernetzwerks nun viele lose Netzketten oder Schleifen auf, so ist die experimentell ermittelte Dichte \bar{v}_{eff} kleiner als die erwartete \bar{v}_{th} . Überwiegt hingegen der Einfluss der permanenten Verschlaufungen, können sogar mehr elastisch wirksame Netzketten vorliegen als erwartet. Üblicherweise wird das Verhältnis von \bar{v}_{eff} und \bar{v}_{th} als Vernetzungseffizienz Ω definiert:

$$\Omega = \frac{\bar{v}_{\text{eff}}}{\bar{v}_{\text{th}}} \quad (71)$$

Ein perfektes Netzwerk weist eine Vernetzungseffizienz von $\Omega = 1$ auf. Bei der Bildung eines realen Netzwerks werden hingegen Werte von $\Omega < 1$ erhalten, wenn der Einfluss der losen Netzketten und Schleifen überwiegt, oder Werte von $\Omega > 1$, wenn der Einfluss der zusätzlich gebildeten, permanenten Verschlaufungen größer ist. Zu beachten ist allerdings, dass auch eine unvollständige Umsetzung des Vernetzers oder das Vorliegen einer Solfraktion eine Herabsetzung von Ω bedingen können.

Die Vernetzungseffizienz erfasst gleichzeitig verschiedene Defekte. Wie groß im Einzelnen die Auswirkungen, von beispielsweise permanenten Verschlaufungen, sind, ist daher schwierig zu beantworten. Was sich bei radikalischen und anderen Kettenwachstumspolymerisationen allerdings abschätzen lässt, ist der Einfluss der Primärkettenlänge auf die Vernetzungseffizienz. Die Enden der Primärketten liegen im Netzwerk als lose Netzketten vor. Eine hohe Zahl an Primärketten bedingt also viele Defekte. Eine genauere Betrachtung von FLORY ergab für einen tetrafunktionellen Vernetzer, mit $M_{n,NK}$ und $M_{n,PK}$ als zahlenmittlere Molmassen der Netz- und Primärketten:^[107]

$$\Omega_{PKL} = 1 - \frac{2 \cdot M_{n,NK}}{M_{n,PK}} \quad (72)$$

Werden also viele kurze Primärketten vernetzt, so entstehen weniger elastisch wirksame Netzketten, als wenn wenige lange Ketten mit der gleichen Menge an Vernetzer verknüpft würden. Im Netzwerk gibt es dann einerseits viele lose Netzketten, andererseits wird ein Teil des polymeren Materials überhaupt nicht angebunden, sondern liegt als Solfraktion in Form von verzweigten und linearen Ketten vor, selbst wenn die Umsetzung nahezu vollständig erfolgt. Gibt es pro Primärkette nur eine vernetzte Einheit, gilt also $M_{n,NK}/M_{n,PK} = 0,5$ wird gar kein Netzwerk gebildet, $\Omega_{PKL} = 0$. (vgl. FLORY-STOCKMAYER-Theorie Abschnitt 2.2.2).

2.2.4.3 Bestimmung räumlicher Inhomogenitäten mittels dynamischer

Lichtstreuung

Bevor die Bestimmung der räumlichen Inhomogenitäten in Polymergele näher betrachtet wird, soll zunächst die Methode der dynamischen Lichtstreuung (DLS) allgemein vorgestellt werden. Anschließend wird auf Streuexperimente an Gelen eingegangen. Einen guten Überblick zu diesem Thema gibt auch die Dissertation von GRUBE.^[19]

Licht ist eine elektromagnetische Welle. Tritt es mit Atomen oder Molekülen in Wechselwirkung, so kann es in diesen eine periodische Verschiebung der Elektronendichte induzieren. Aufgrund dieser Oszillation senden die Teilchen dann selbst elektromagnetische Wellen, das sogenannte Streulicht, aus. Die Strahlung, die man an einem weit entfernten Ort detektiert, ergibt sich dabei als Superposition der von den einzelnen Teilchen ausgehenden Felder, Interferenzen müssen also berücksichtigt werden. In einem vollkommen homogenen und isotropen Medium kommt es nun in allen Richtungen, abgesehen von der des

einfallenden Strahls, zu einer destruktiven Interferenz. Außer unter einem Winkel von $\theta = 0^\circ$ (zu θ siehe Abbildung 13) wird somit kein Streulicht beobachtet. Ist das Material jedoch, betrachtet auf einer Längenskala vergleichbar zur Wellenlänge des Lichts, nicht homogen, tritt eine Streuung auch in anderen Richtungen auf. Ursachen dafür sind beispielsweise Konzentrationsfluktuationen im Medium.^[23,126–128]

Im Allgemeinen hängt die beobachtete Intensität des Streulichts stark vom Detektionswinkel θ ab. Allerdings ist es üblich, anstelle dieses Winkels den Streuvektor \vec{q} anzugeben. Dieser stellt die Differenz der Wellenvektoren des einfallenden \vec{k}_e und gestreuten Strahls \vec{k}_s dar, wie es in Abbildung 13 verdeutlicht ist.

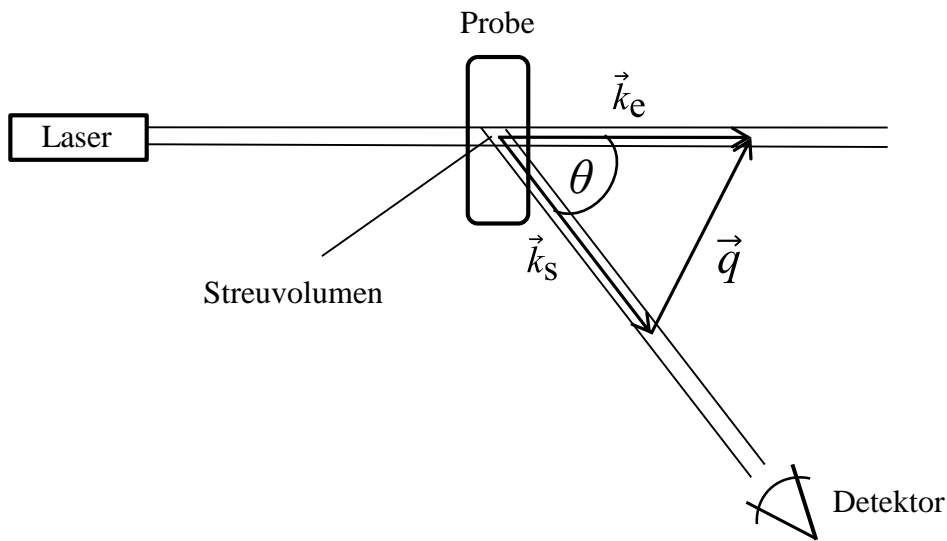


Abbildung 13 Schematische Darstellung eines Streuexperiments, nach [127]

Für die Beträge der Wellenvektoren gilt:^[127,128]

$$|\vec{k}_e| = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{\lambda_e}, \quad |\vec{k}_s| = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{\lambda_s} \quad (73)$$

Dabei stehen n für den Brechungsindex des Lösungsmittels und λ_e bzw. λ_s für die Wellenlängen des ein- und ausfallenden Strahls im Vakuum. Der Betrag des Wellenvektors ergibt sich damit unter der Voraussetzung, dass sich die Wellenlänge während der Streuung nicht signifikant ändert ($\lambda_e = \lambda_s = \lambda$), zu:^[23,127–129]

$$q = |\vec{q}| = \frac{4 \cdot \pi \cdot n}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (74)$$

Grundsätzlich können zwei Arten von Streuexperimenten unterschieden werden, die statische und die dynamische Lichtstreuung. Bei der statischen Lichtstreuung bestimmt man die mittlere Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuvektor \vec{q} . Mit dieser Methode lässt sich bei einer verdünnten Lösung von Makromolekülen beispielsweise das Gewichtsmittel M_w der Molmasse erhalten.^[23] Die DLS betrachtet hingegen keine mittleren Streuintensitäten, sondern untersucht den Einfluss der Bewegung der Streuzentren auf das Streulicht bei einem konstanten Streuvektor \vec{q} . Experimentell kann dies auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Eine Möglichkeit besteht darin, das Spektrum des Streulichts zu analysieren. Ein Teilchen in vollkommener Ruhe würde eine Strahlung mit gleicher Frequenz wie das anregende Licht emittieren, bewegt es sich dagegen relativ zum Beobachter, so verschiebt sich die Frequenz aufgrund des sogenannten DOPPLER-Effekts. Diese Frequenzverschiebung ist dabei umso größer, je schneller sich die Teilchen auf den Beobachter zu oder von ihm weg bewegen. Aus der Breite des Spektrums lässt sich deshalb der Diffusionskoeffizient D als Maß für die Geschwindigkeit der Teilchenbewegung erhalten. Jedoch ist die Verbreiterung gering, was auch zu der Bezeichnung quasielastische Lichtstreuung führte, experimentell ist es oft schwierig, sie mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.^[23,128]

Die dynamischen Eigenschaften des Systems lassen sich aber nicht nur aus dem Spektrum des Streulichts erhalten, sondern auch aus der Betrachtung der Streuintensität I in Abhängigkeit von der Zeit t . Die Intensität ist dabei die Zahl der Photonen, welche pro Zeiteinheit von einem Detektor registriert werden. Sie hängt von der genauen Position der streuenden Teilchen zueinander ab und ändert sich daher mit der Bewegung der Streuzentren. Ein typisches Ergebnis zeigt Abbildung 14. $\langle I(q, t) \rangle$ ist dabei der zeitliche Mittelwert der Intensität des Streulichts.^[100,127]

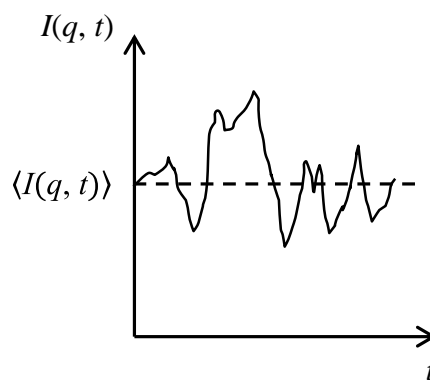


Abbildung 14 Intensität I des Streulichts in Abhängigkeit von der Zeit t , nach [100,127]

Um nun das dynamische Verhalten, beispielsweise von monodispersen, kugelförmigen Partikeln in einer verdünnten Dispersion, zu beschreiben, berechnet man aus $I(q, t)$ eine Autokorrelationsfunktion, welche die Intensität zum Zeitpunkt t mit derjenigen zu einem späterem Zeitpunkt $t + \tau$ vergleicht. Aus dieser Autokorrelationsfunktion kann der Diffusionskoeffizient D der Partikel in der Lösung bestimmt werden. Diese Vorgehensweise ist der Grund, weshalb die dynamische Lichtstreuung manchmal auch als Photonenkorrelationsspektroskopie bezeichnet wird. Die Intensitätsautokorrelationsfunktion $G^{(2)}(q, \tau)$ ist entsprechend Gleichung (75) definiert.^[100,127–129] Da sich der Beobachtungswinkel θ und damit der Streuvektor \vec{q} während der Messung nicht ändern, wird sie im Folgenden vereinfachend als $G^{(2)}(\tau)$ bezeichnet, um die betrachtete Abhängigkeit von der Korrelationszeit τ herauszustellen:

$$G^{(2)}(\tau) \equiv G^{(2)}(q, \tau) = \langle I(q, t) \cdot I(q, t + \tau) \rangle \quad (75)$$

Die Charakteristika so einer Autokorrelationsfunktion lassen sich aus einigen einfachen Überlegungen ableiten. Wie man Abbildung 14 entnehmen kann, weichen bei kleinen Zeitdifferenzen τ die Intensitäten nur geringfügig voneinander ab, da sich die Positionen der Streuzentren nur unwesentlich ändern. Man sagt auch, die Signale sind korreliert. $G^{(2)}(\tau)$ nimmt deshalb einen großen Wert an, für $\tau = 0$ s ergibt sich $G^{(2)}(\tau)$ zu $\langle I(q, t)^2 \rangle$. Je größer die betrachtete Zeitdifferenz τ jedoch wird, desto weniger korreliert sind die Signale und $G^{(2)}(\tau)$ sinkt. Im Grenzfall sehr großer Zeitdifferenzen sind die Signale vollkommen unkorreliert und es gilt:^[100,127,128]

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} G^{(2)}(\tau) = \langle I(q, t) \rangle \cdot \langle I(q, t + \tau) \rangle = \langle I(q, t) \rangle^2 \quad (76)$$

Abbildung 15 stellt den typischen Verlauf einer Autokorrelationsfunktion mit nur einer Relaxationsmode dar, wie sie für verdünnte Dispersionen von monodispersen Partikeln erhalten wird.

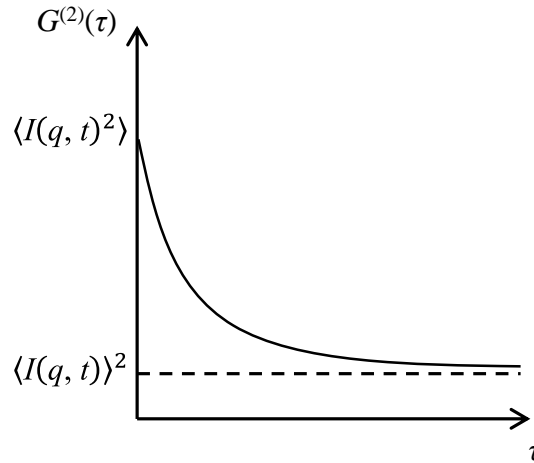


Abbildung 15 Typischer Verlauf einer Autokorrelationsfunktion, nach [100,127]

Oft wird anstelle von $G^{(2)}(\tau)$ die normierte Autokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\tau)$ verwendet: [121,130,131]

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(q, t) \cdot I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2} \quad (77)$$

Diese normierte Autokorrelationsfunktion nimmt für große τ einen Wert von $g^{(2)}(\tau) = 1$ an. Der genaue Verlauf hängt von der Art des Streuexperiments ab. Man unterscheidet dabei die homodyne und die heterodyne Methode.^[127] Bei ersterer wird ausschließlich das Streulicht der Probe detektiert, während bei der heterodynen Methode diesem noch das Feld eines lokalen Oszillators mit statischer, also zeitlich unveränderlicher Amplitude überlagert ist. Dies wird beispielsweise erreicht, in dem man einen Teil des Laserstrahls, welcher nicht an der Probe gestreut wurde, mit dem Streulicht mischt.

Da am Detektor die Intensität bzw. die Zahl der Photonen pro Zeit bestimmt wird, ist $g^{(2)}(\tau)$ die experimentell zugängliche Funktion. Für die weiteren Betrachtungen ist es aber hilfreich noch die Feldautokorrelationsfunktion $G^{(1)}(\tau)$ zu definieren:^[127,129]

$$G^{(1)}(\tau) = \langle E(q, t) \cdot E^*(q, t + \tau) \rangle \quad (78)$$

Dabei sind $E(q, t)$ die Amplitude des elektrischen Feldes und E^* die komplex konjugierte Größe. Es ist wiederum üblich eine normierte Feldautokorrelationsfunktion zu verwenden, wobei $|E(q, t)|$ den Betrag der komplexen Amplitude darstellt:^[121,130,131]

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E(q, t) E^*(q, t + \tau) \rangle}{\langle |E(q, t)|^2 \rangle} \quad (79)$$

$g^{(1)}(\tau)$ lässt sich für monodisperse, kugelförmige Partikel bei hinreichender Verdünnung als einfache Exponentialfunktion formulieren:^[127–129]

$$|g^{(1)}(\tau)| = \exp(-\Gamma \cdot \tau) \quad (80)$$

Dabei ist Γ die charakteristische Abklingrate, die mit dem translatorischen Diffusionskoeffizienten D der Partikel verknüpft ist:^[128]

$$\Gamma = D \cdot q^2 \quad (81)$$

Die experimentell zugängliche Intensitätsautokorrelationsfunktion ergibt sich nun aus der Feldautokorrelationsfunktion des Streulichts mittels folgender Beziehung:^[131–133]

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = \frac{2 \cdot \langle I_S \rangle \cdot I_{LO}}{(\langle I_S \rangle + I_{LO})^2} \cdot |g^{(1)}(\tau)| + \left(\frac{\langle I_S \rangle}{\langle I_S \rangle + I_{LO}} \right)^2 \cdot |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (82)$$

Dabei ist $\langle I_S \rangle$ die mittlere Intensität des an der Probe gestreuten Lichts und I_{LO} die Intensität des Lichts, welches vom lokalen Oszillator auf den Detektor trifft. Gleichung (82) setzt dabei voraus, dass die Amplitude des elektrischen Feldes des Streulichts eine GAUßverteilte Variable darstellt, da ansonsten der quadratische Term nicht gültig ist.

Bei einem homodynen Experiment trifft nun nur das Streulicht der Probe auf den Detektor. In diesem Fall ist der lineare Term auf der rechten Seite von Gleichung (82) gleich null und es gilt:

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (83)$$

Gleichung (83) ist als sogenannte SIEGERT-Relation bekannt. Mit dieser Beziehung und Gleichung (80) ergibt sich für die normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion von monodispersen, kugelförmigen Partikeln bei hinreichender Verdünnung:

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = \exp(-2 \cdot \Gamma \cdot \tau) \quad (84)$$

Gleichung (84) gilt für eine homodyne Detektion, bei einer heterodynen Detektion ergibt sich experimentell eine andere Autokorrelationsfunktion. Von einem reinen heterodynen Experiment spricht man üblicherweise, wenn die Intensität des Lichts, welches vom lokalen Oszillator ausgeht, deutlich größer ist als die Intensität des Streulichts. FLETCHER und HARNETT geben beispielsweise ein Verhältnis von $I_{LO}/\langle I_S \rangle \geq 30$ an.^[133] In diesem Fall ist der quadratische Term auf der rechten Seite in Gleichung (82) vernachlässigbar und für die normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion gilt nun:

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = \frac{2 \cdot \langle I_S \rangle}{I_{LO}} \cdot |g^{(1)}(\tau)| \quad (85)$$

Für monodisperse, kugelförmige Partikel bei hinreichender Verdünnung erhält man somit:

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = \frac{2 \cdot \langle I_S \rangle}{I_{LO}} \cdot \exp(-\Gamma \cdot \tau) \quad (86)$$

Ein Vergleich der Beziehungen (84) und (86) zeigt, dass die Amplitude der Autokorrelationsfunktion $\sigma_I^2 = g^{(2)}(0) - 1$ bei einem heterodynen Experiment geringer ist als im homodynen Fall. Je größer das Verhältnis $I_{LO}/\langle I_S \rangle$ dabei ist, umso kleiner wird die Amplitude. Fällt ausschließlich das Licht eines lokalen Oszillators auf den Detektor, so gilt: $g^{(2)}(\tau) - 1 = 0$.

Mit Hilfe der Gleichungen (84) bzw. (86) kann die charakteristische Abklingrate und damit der Diffusionskoeffizient der Partikel in dem verwendeten Solvens bestimmt werden. Daraus ist mittels der STOKES-EINSTEIN-Gleichung der hydrodynamische Radius r_h zugänglich, wenn die Viskosität η des Lösungsmittels bekannt ist:^[23,100,127,128]

$$r_h = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot D} \quad (87)$$

Bisher wurde nur die Streuung an monodispersen, kugelförmigen Partikeln in verdünnten Dispersionen betrachtet. Die in diesem Fall erhaltenen Ergebnisse lassen sich ebenso auf verdünnte Lösungen von Makromolekülen übertragen. Beide Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass sich die Streuzentren frei bewegen können. Eine hinreichende lange Beobachtungszeit vorausgesetzt, können sie deshalb alle theoretisch denkbaren, räumlichen Anordnungen (Konfigurationen) zueinander einnehmen. Der erhaltene Zeit- und der Ensemblemittelwert (Mittelwert über alle denkbaren Konfigurationen) sind identisch. Man bezeichnet solche Systeme auch als ergodisch. In den bisherigen Gleichungen wurde aus diesem Grund nicht zwischen Zeit- und Ensemblemittelwert unterschieden, bei Polymergelen ist dies allerdings erforderlich. Aufgrund der Vernetzung führen die Streuzentren in diesem Fall nur eingeschränkte Bewegungen um mittlere Positionen herum aus. Betrachtet man ein einzelnes Teilvolumen des Gels können nun nicht mehr alle denkbaren Konfigurationen (vollständiges Ensemble) eingenommen werden und der erhaltene Zeitmittelwert unterscheidet sich vom Ensemblemittelwert. Ein Polymergel ist daher ein nicht-ergodisches System. Im Folgenden wird der Zeitmittelwert durch den Index „T“ und der Ensemblemittelwert durch den Index „E“ gekennzeichnet. Eine ausführliche Betrachtung der Nicht-Ergodizität von Polymergelen geben PUSEY und VAN MEGEN.^[134]

Die Nicht-Ergodizität zeigt sich experimentell, wenn der zeitliche Mittelwert der Streuintensität $\langle I(q) \rangle_T$ für verschiedene, zufällig ausgewählte Teilvolumina des Gels (verschiedene Probenpositionen) bestimmt wird. Im Gegensatz zu Polymerlösungen werden dabei unterschiedliche Mittelwerte beobachtet, es ergeben sich sogenannte Specklemuster.^[18,120,121,130,135] Ein typisches experimentelles Ergebnis für ein Polymergel ist in Abbildung 16 dargestellt. Das Mittel über eine ausreichend große Anzahl an Positionen ergibt dann den Ensemblemittelwert $\langle I(q) \rangle_E$.

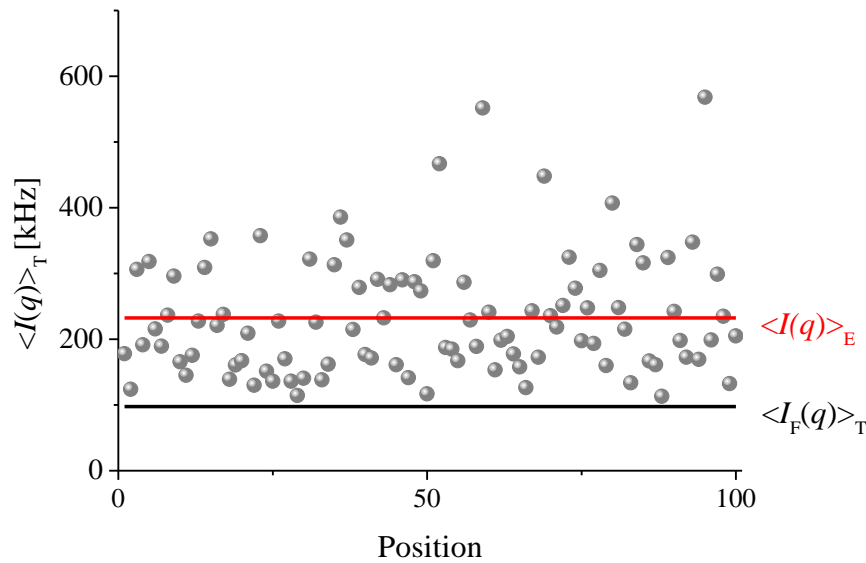


Abbildung 16 Typisches Specklemuster eines Gels. Die Bedeutung von $\langle I_F(q) \rangle_T$ wird in den Anmerkungen zu den Gleichungen (88) bis (91) erläutert.

Die Nicht-Ergodizität beeinflusst auch die zu erwartenden zeit- und ensemblegemittelten Autokorrelationsfunktionen. Deren typische Verläufe sind für ein vollkommen starres, ein ergodisches und ein nicht-ergodisches, aber teilweise fluktuierendes Medium in einer Publikation von PUSEY und VAN MEGEN dargestellt.^[134] Abbildung 17 fasst die zeitlich gemittelten Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_T^{(2)}(\tau)$ für diese Beispiele zusammen, aufgetragen ist dabei $g_T^{(2)}(\tau) - 1$.

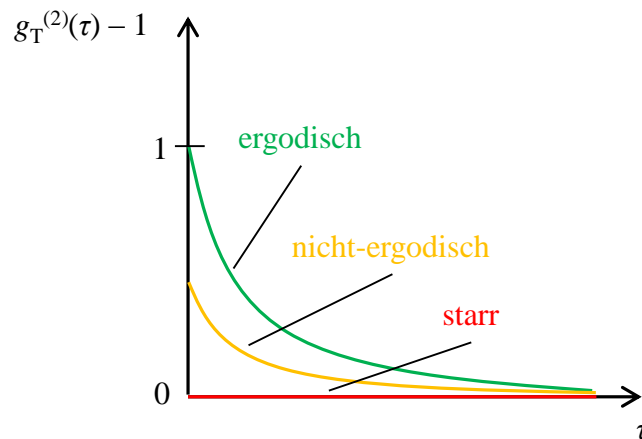


Abbildung 17 $g_T^{(2)}(\tau) - 1$ für ein ergodisches, ein nicht-ergodisches, aber teilweise fluktuierendes und ein vollkommen starres Medium, vergleiche auch [134]

Die in Abbildung 17 dargestellten, charakteristischen Verläufe der Autokorrelationsfunktionen lassen sich durch einige einfache Überlegungen verstehen.^[134] Im Falle eines

starren Mediums, in dem keine thermischen Fluktuationen auftreten, ändert sich die Intensität des Streulichts mit der Zeit nicht, solange immer das gleiche Teilvolumen betrachtet wird. Aus Gleichung (77) folgt daher: $g_T^{(2)}(\tau) - 1 = 0$, unabhängig von τ . Für ein ergodisches Medium ist hingegen, basierend auf den vorhergehenden Betrachtungen, eine Exponentialfunktion zu erwarten, die Amplitude von $\sigma_I^2 = 1$ folgt dabei aus der Gaußstatistik für $E(q, t)$. Diese Statistik ist für ein nicht-ergodisches Medium, in dem die Streuzentren sich nicht vollkommen frei bewegen können, nicht erfüllt. Daraus resultiert ein kleineres σ_I^2 , welches von Position zu Position verschieden ist. Diese Positionsabhängigkeit wird verständlich, wenn man die Amplitude des elektrischen Feldes $E(q, t)$ in eine statische, zeitunabhängige Komponente $E_C(q)$ und eine fluktuierende, zeitabhängige Komponente $E_F(q, t)$ aufteilt. Die statische Komponente ergibt sich dabei aus der festgelegten mittleren Anordnung der Streuzentren, während die fluktuierende Komponente die Bewegung um diese mittleren Positionen herum beschreibt.

$$E(q, t) = E_F(q, t) + E_C(q) \quad (88)$$

Wie PUSEY und VAN MEGEN darlegten, kann $E_F(q, t)$ dann wieder als GAUßvariable betrachtet werden.^[134] Je größer der Anteil dieser fluktuierenden Komponente ist, desto größer ist daher σ_I^2 .

Ebenso wie $E(q, t)$ lässt sich auch die experimentell zugängliche Intensität des Streulichts in eine statische und eine fluktuierende Komponente zerlegen, da sich die Intensität im Allgemeinen als Betragsquadrat der Feldamplitude ergibt. Gleichmaßen können auch die Zeit- und Ensemblemittelwerte der Streuintensität in zwei Komponenten aufgetrennt werden.^[120,121,134]

$$I(q, t) = I_F(q, t) + I_C(q) \quad (89)$$

$$\langle I(q) \rangle_T = \langle I_F(q) \rangle_T + I_C(q) \quad (90)$$

$$\langle I(q) \rangle_E = \langle I_F(q) \rangle_E + \langle I_C(q) \rangle_E \quad (91)$$

In Abbildung 16 ist die fluktuierende Komponente $\langle I_F(q) \rangle_T$ bereits aufgeführt. Wie schon erwähnt, ist sie auf die eingeschränkten Bewegungen der Streuzentren, also die thermischen Fluktuationen, zurückzuführen. Diese Fluktuationen werden immer beobachtet, gleich welches

Teilvolumen des Gels man betrachtet. $\langle I_F(q) \rangle_T$ wird daher für alle Probenpositionen als nahezu identisch angenommen ($\langle I_F(q) \rangle_T = \langle I_F(q) \rangle_E$) und $\langle I(q) \rangle_T$ ist nie kleiner als $\langle I_F(q) \rangle_T$. Die Unterschiede von Probenposition zu Probenposition ergeben sich aufgrund der verschiedenen statischen Streuanteile. Bilden die mittleren Positionen der Streuzentren in dem jeweiligen Teilvolumen eine sehr homogene Anordnung, so kommt es zur destruktiven Interferenz und die statische Komponente weist einen kleinen Wert auf. Ist die Anordnung dagegen eher inhomogen, so ist der Wert groß. Diese Komponente beschreibt deshalb die „eingefrorenen“ Konzentrationsfluktuationen, also die räumlichen Inhomogenitäten in der Netzwerkstruktur, welche bereits in Kapitel 2.2.4.1 beschrieben wurden.^[18,120,121,130,135] Der über alle Probenpositionen gemittelte Wert $\langle I_C(q) \rangle_E$ stellt dann ein Maß für die Inhomogenität des gesamten Gels dar, er ergibt sich als Differenz von $\langle I_C(q) \rangle_E$ und $\langle I_F(q) \rangle_T$, welche in Abbildung 16 dargestellt sind. Allerdings wird zumeist der relative Anteil des statischen Streulichts $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ betrachtet,^[19,20] da die experimentell ermittelten Intensitäten auch von anderen Faktoren wie dem Verhältnis der Brechungsindizes von Solvens und Polymer abhängen. Ein Vergleich unterschiedlicher Gele hinsichtlich ihrer Inhomogenität sollte auf Grundlage dieses relativen Anteils erfolgen.

Bisher wurde das Verhalten von Polymergele in Streuexperimenten anhand ihrer Nicht-Ergodizität erklärt. Eine Interpretation der experimentellen Ergebnisse ist aber auch auf Grundlage des partiell heterodyn Charakters der Detektion möglich. Geht man davon aus, dass nur das Streulicht der Probe detektiert wird, so erfolgt im Falle eines ergodischen Mediums die Detektion vollkommen homodyn. Im Unterschied dazu stellt ein starres System einen lokalen Oszillator dar, und das Streuexperiment ist rein heterodyn. Bei einem Gel setzt sich das Streufeld nun aus beiden Komponenten zusammen, weshalb die Detektion partiell heterodyn erfolgt. Die in Abbildung 17 dargestellten Korrelationsfunktionen $g_T^{(2)}(\tau) - 1$ können daher auch auf Grundlage der Gleichungen (80), (82) und (83) verstanden werden.

Die Ermittlung der statischen und fluktuierenden Komponente des Streulichts kann sowohl basierend auf der Nicht-Ergodizität als auch basierend auf dem partiell heterodyn Charakter der Streuexperimente erfolgen. Eine Methode, die auf der Behandlung eines Gels als nicht-ergodisches Medium beruht, wurde von PUSEY und van MEGEN^[134] beschrieben, JOOSTEN et al.^[18] entwickelten hingegen die partiell heterodyne Methode. Sie wird auch in Publikationen von FANG und BROWN^[136] sowie von SHIBAYAMA.^[121,130,135] beschrieben. Bei diesem Ansatz wird die statische Komponente lediglich als das Feld eines lokalen Oszillators betrachtet, welches der fluktuierenden Komponente überlagert ist. Nur die Letztere enthält Informationen über das dynamische Verhalten des Gels. Es wird deshalb eine normierte

Feldautokorrelationsfunktion definiert, welche ausschließlich auf dieser Komponente basiert und ergodisch ist:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E_F(q, t) \cdot E_F^*(q, t + \tau) \rangle_E}{\langle I_F(q, t) \rangle_E} = \frac{\langle E_F(q, t) \cdot E_F^*(q, t + \tau) \rangle_T}{\langle I_F(q, t) \rangle_T} \quad (92)$$

Durch die Überlagerung mit dem statischen Streufeld erfolgt die Detektion allerdings partiell heterodyn. $g^{(1)}(\tau)$ und die experimentell zugängliche Korrelationsfunktion $g_T^{(2)}(\tau)$ sind daher über die Beziehung (82) miteinander verknüpft. $\langle I_F(q) \rangle_T$ entspricht dabei $\langle I_S \rangle$ und $\langle I(q) \rangle_T$ entspricht $\langle I_S \rangle + I_{LO}$. Nach Gleichung (82) lässt sich also $g^{(1)}(\tau)$ aus $g_T^{(2)}(\tau)$ berechnen. Das dazu erforderliche Verhältnis $\langle I_F(q) \rangle_T / \langle I(q) \rangle_T$ kann aus der Amplitude σ_I^2 von $g_T^{(2)}(\tau)$ erhalten werden:

$$\frac{\langle I_F(q) \rangle_T}{\langle I(q) \rangle_T} = 1 - (1 - \sigma_I^2)^{1/2} \quad (93)$$

Aus $g^{(1)}(\tau)$ ergibt sich schließlich der Diffusionskoeffizient D_{HT} , der das dynamische Verhalten des Gels beschreibt.² Es wird dabei, wie bei den Partikeln in einer verdünnten Dispersion, von einer Exponentialfunktion folgender Form ausgegangen:^[137]

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-D_{HT} \cdot q^2 \cdot \tau) \quad (94)$$

Bewährt hat es sich allerdings, für $g_T^{(2)}(\tau) - 1$ zunächst keine Funktion entsprechend Gleichung (82), sondern eine einfache Exponentialfunktion der Form $\exp(-2 \cdot D_A \cdot q^2 \cdot \tau)$ anzunehmen. Diese Beziehung würde im Fall einer homodyn Detektion gelten. D_A ist deshalb ein scheinbarer Diffusionskoeffizient, der die dynamischen Eigenschaften des Gels korrekt beschreibe, wenn ein vollkommen ergodisches Medium vorläge. Er kann aus der Anfangssteigung von $g_T^{(2)}(\tau) - 1$ erhalten werden:

$$D_A = -\frac{1}{2q^2} \cdot \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\ln[g_T^{(2)}(\tau) - 1] \right) \quad (95)$$

² Der Index „HT“ wurde von FANG und BROWN eingeführt. Er steht für die heterodyne Interpretation der Streuexperimente und ist in diesem Zusammenhang zur Unterscheidung von anderen Methoden üblich.

D_A wird anschließend in den tatsächlichen Diffusionskoeffizienten D_{HT} mittels folgender Beziehung, die sich aus den Gleichungen (82) und (95) ergibt, umgerechnet:

$$D_{HT} = \left(2 - \frac{\langle I_F(q) \rangle_T}{\langle I(q) \rangle_T} \right) \cdot D_A \quad (96)$$

Für ein ergodisches Medium bzw. bei einer vollkommen homodynen Detektion ist $\langle I_F(q) \rangle_T = \langle I(q) \rangle_T$. Nach Gleichung (96) sind dann D_A und D_{HT} identisch. Wäre das Gel hingegen vollkommen starr, läge also eine reine heterodyne Detektion vor, so wäre $\langle I_F(q) \rangle_T = 0$ und $D_{HT} = 2D_A$.

Einem Vorschlag von SHIBAYAMA folgend, wird oft eine Linearisierung von Gleichung (96) verwendet:^[121,135]

$$\frac{\langle I(q) \rangle_T}{D_A} = \frac{2}{D_{HT}} \cdot \langle I(q) \rangle_T - \frac{\langle I_F(q) \rangle_T}{D_{HT}} \quad (97)$$

Die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten D_{HT} und der fluktuierenden Komponente $\langle I_F(q) \rangle_T$ ist dann durch die experimentelle Bestimmung von $\langle I(q) \rangle_T$ und $g_T^{(2)}(\tau)$ für viele unterschiedliche Probenpositionen möglich. Mit Gleichung (95) lässt sich für jede dieser Positionen ein scheinbarer Diffusionskoeffizient D_A ermitteln. Eine Auftragung von $\langle I(q) \rangle_T / D_A$ gegen $\langle I(q) \rangle_T$ ergibt schließlich nach Gleichung (97) eine Gerade, aus deren Steigung der Diffusionskoeffizient D_{HT} erhalten wird, während sich $\langle I_F(q) \rangle_T$ aus dem Ordinatenabschnitt ergibt. Dabei wird angenommen, dass die fluktuierende Komponente für alle Probenpositionen den gleichen Wert aufweist, also $\langle I_F(q) \rangle_T = \langle I_F(q) \rangle_E$ gilt. Mittels Gleichung (91) kann somit der Ensemblemittelwert der statischen Komponente $\langle I_C(q) \rangle_E$ berechnet werden.

Der nach der beschriebenen Methode erhaltene Diffusionskoeffizient D_{HT} ist als ein kooperativer Diffusionskoeffizient^[138] aufzufassen, da die Ketten miteinander verknüpft sind und sich nicht frei bewegen können. Dieser Diffusionskoeffizient beschreibt die Relaxation der thermischen Konzentrationsfluktuationen im Gel. Mittels der STOKES-EINSTEIN-Gleichung lässt er sich in eine charakteristische Korrelationslänge ξ ^[138] umrechnen, welche als Maß für die Maschenweite des Netzwerks aufgefasst werden kann:

$$\zeta = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_{HT}} \quad (98)$$

In den bisherigen Betrachtungen blieb der sogenannte räumliche Kohärenzfaktor β ^[127,129], für welchen zunächst ein Wert von $\beta = 1$ angenommen wurde, unberücksichtigt. Es ist ein instrumenteller Faktor, der im Wesentlichen von der Größe der Fläche bestimmt ist, über welche das Streulicht detektiert wird. Innerhalb einer sogenannten Kohärenzfläche, die der Größe eines Speckles im Interferenzmuster entspricht, sind die Signale der an verschiedenen Punkten ermittelten elektrischen Felder korreliert, außerhalb dieser nicht. Bei Betrachtung verschiedener Kohärenzflächen lässt sich deshalb feststellen, dass die dort beobachteten Intensitätsfluktuationen völlig unabhängig voneinander sind. Wird nun das Streulicht über mehrere dieser Flächen detektiert, so steigt zwar die Gesamtintensität, aber die zeitlichen Intensitätsfluktuationen mitteln sich heraus. Als Folge dessen sinkt die Amplitude der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion, was durch einen Vorfaktor $\beta < 1$ beschrieben werden kann. Die SIEGERT-Relation bzw. Gleichung (82) müssen deshalb verallgemeinert werden.^[132,133,139]

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = \beta \cdot |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (99)$$

$$g^{(2)}(\tau) - 1 = \beta \cdot \left[\frac{2 \cdot \langle I_S \rangle \cdot I_{LO}}{(\langle I_S \rangle + I_{LO})^2} \cdot |g^{(1)}(\tau)| + \left(\frac{\langle I_S \rangle}{\langle I_S \rangle + I_{LO}} \right)^2 \cdot |g^{(1)}(\tau)|^2 \right] \quad (100)$$

Anzumerken ist, dass sich die Faktoren für die homodyne und heterodyne Detektion meist geringfügig unterscheiden. In Gleichung (100) sollten deshalb eigentlich zwei unterschiedliche Korrekturfaktoren für den linearen und quadratischen Term verwendet werden. Darauf soll an dieser Stelle allerdings nicht näher eingegangen werden.^[133,140]

Bei den heute oft verwendeten faseroptischen Detektionseinheiten hängt der Kohärenzfaktor mit der Anzahl der detektierten Moden zusammen. Detektionseinheiten mit 1-Moden-Detektion haben einen kleineren Durchmesser, so dass die Detektionsfläche ebenfalls klein ist. Der Kohärenzfaktor ist daher ungefähr eins. Im Falle eines Multimodendetektors entspricht er etwa dem Reziprok der Modenanzahl.^[19]

Ein Vorteil der partiell heterodyn Methode besteht darin, dass die Auswertung unabhängig vom Kohärenzfaktor durchgeführt werden kann, da die Bestimmung von D_A auf der Anfangssteigung von $\ln(g_T^{(2)}(\tau) - 1)$ beruht. Diese wird von dem Korrekturfaktor nicht

beeinflusst. Eine vorhergehende Bestimmung von β ist daher nicht erforderlich. Vielmehr erlaubt die partiell heterodyne Methode die Bestimmung des Kohärenzfaktors über einen Vergleich der tatsächlich beobachteten Amplitude $\sigma_{\text{I,obs}}^2$ mit der aus dem fluktuierenden Anteil $\langle I_{\text{F}}(q) \rangle_{\text{T}} / \langle I(q) \rangle_{\text{T}}$ nach Gleichung (93) berechneten.^[135] Dies ist im Anhang der vorliegenden Arbeit demonstriert (Kapitel 6 Bestimmung des Kohärenzfaktors β).

2.3 Netzwerkbildung bei der RDRP und der konventionellen radikalischen Polymerisation

In Abschnitt 2.1.2 wurde dargelegt, dass radikalische Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung ein kontrolliertes, gleichmäßiges Wachstum der Polymerketten ermöglichen und so die Darstellung von Produkten definierter Struktur erlauben. Für Copolymerisationen von Mono- und Divinylmonomeren oder Homopolymerisationen von letzteren legt dies den Schluss nahe, dass solche Reaktionen auch zur Bildung homogener Netzwerke führen.

Zunächst soll die konventionelle radikalische Polymerisation betrachtet werden. Bei diesen Reaktionen entstehen im Allgemeinen inhomogene Netzwerke. Diese Inhomogenität beruht auf zwei Effekten.^[3-6] Zum einen erfolgt die Initiierung bei einer konventionellen Reaktion relativ langsam, so dass im frühen Stadium der Reaktion nur wenige Makromoleküle vorliegen und intermolekulare Reaktionen, also Verknüpfungen zwischen den Ketten, sehr unwahrscheinlich sind. Zum anderen ist das Wachstum der Makromoleküle verglichen mit ihrer translatorischen Diffusion sehr schnell. Dies führt in der Umgebung eines reaktiven Kettenendes zu einer erhöhten Konzentration an sogenannten pendant vinyl groups, also noch nicht umgesetzten Vinylgruppen von bereits in ein Makromolekül eingebauten Divinylmonomeren. Zusammen mit der geringen Konzentration der Polymerketten bedingt dies zunächst eine hohe Wahrscheinlichkeit für intramolekulare Cyclisierungen. Schreitet die Reaktion weiter fort, steigt die Konzentration der Polymerketten und intermolekulare Reaktionen werden wahrscheinlicher. Dadurch werden die bereits intramolekular vernetzten Ketten nun zu hoch vernetzten Mikrogelen verknüpft. Schließlich bildet sich ein makroskopisches Netzwerk, in dem diese Mikrogele als Bereiche erhöhter Vernetzungsdichte vorliegen, womit die Inhomogenität erklärt werden kann.

Bei radikalischen Polymerisationen mit reversibler Desaktivierung wird hingegen angenommen, dass aufgrund des gleichmäßigen, langsamen Kettenwachstums und der schnelleren Initiierung keine Mikrogelbildung auftritt und deshalb ein homogeneres Netzwerk entsteht. Es wurde folgendes Modell postuliert:^[3-6] Die meisten Polymerketten werden bei einer RDRP zu Beginn der Reaktion gebildet. Schon bei kleinen Umsätzen liegen daher viele Primärketten vor. Zudem wird das Kettenwachstum durch die Desaktivierungsreaktion immer wieder unterbrochen, wodurch den Makromolekülen ausreichend Zeit zur Diffusion und Relaxation zur Verfügung steht. Eine lokal erhöhte Konzentration an pendant vinyl groups in der Umgebung eines aktiven Kettenendes sollte somit bei einer RDRP nicht auftreten. Die Wahrscheinlichkeit für intramolekulare Cyclisierungen ist deshalb geringer als bei einer

konventionellen Polymerisation und eine Mikrogelbildung wird nicht beobachtet. Die Reaktionswahrscheinlichkeiten aller Vinylgruppen, auch der pendant vinyl groups, werden lediglich von deren mittleren Konzentrationen in der Lösung bestimmt. Im frühen Stadium der Reaktion liegen überwiegend kurze lineare Ketten vor, erst bei höheren Umsätzen, wenn die Konzentration der pendant vinyl groups größer wird, bilden sich stärker verzweigte Makromoleküle, die schließlich zu einem Netzwerk verknüpft werden, welches im Vergleich zu einer konventionellen Polymerisation eine homogenere Verteilung der Knotenpunkte aufweist. Die Unterschiede in der Netzwerkbildung sind für beide Polymerisationsmethoden nochmal in Abbildung 18 graphisch dargestellt.

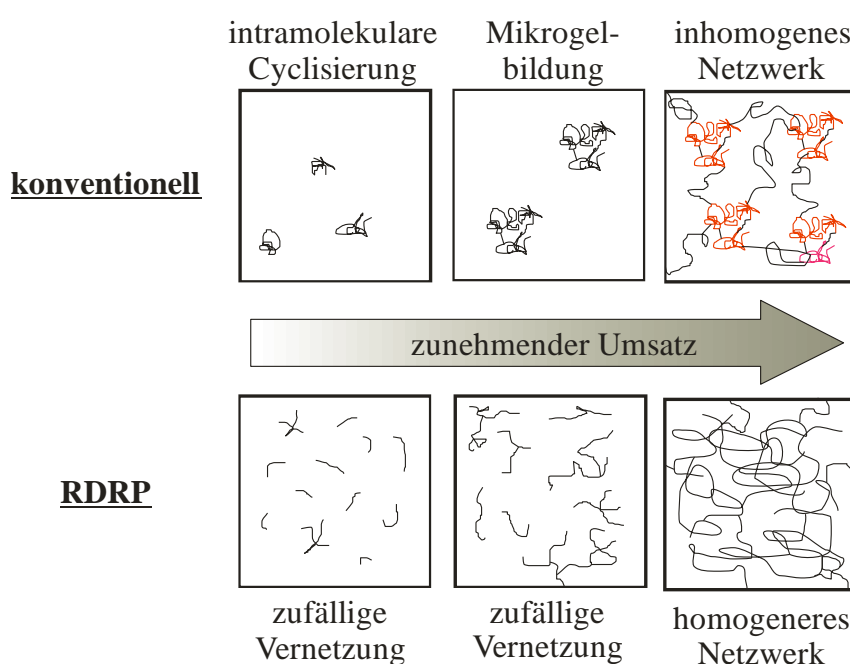


Abbildung 18 Netzwerkbildung bei einer RDRP und einer konventionellen Polymerisation, nach [4]

Ein häufig angeführtes Argument, das die größere Homogenität dieser Netzwerke belegen soll, ist die gute Übereinstimmung der experimentellen Beobachtungen mit der FLORY-STOCKMAYER-Theorie. So führten IDE und FUKUDA die Copolymerisation von Styrol und Divinylbenzol unter den Bedingungen einer Aminoxyl-vermittelten radikalischen Polymerisation durch.^[3,4] Dabei stellten sie fest, dass die Anzahl der vollständig umgesetzten Divinylmonomere (Reaktion beider Vinylgruppen) am Gelpunkt nur etwa doppelt so groß war, wie es nach der FLORY-STOCKMAYER-Theorie zu erwarten gewesen wäre. Bei konventionellen radikalischen Polymerisationen sind die Abweichungen hingegen deutlich

größer³, da intramolekulare Cyclisierungen in hohem Maße auftreten, bei der FLORY-STOCKMAYER-Theorie aber unberücksichtigt bleiben. Obwohl auch bei der AMRP immer noch Cyclisierungen vorliegen mussten, schlussfolgerten IDE und FUKUDA, dass die erhaltenen Netzwerke homogener sein sollten, da sie zudem die Umsetzungen mittels eines einfachen kinetischen Modells beschreiben und keine Mikrogelbildung feststellen konnten. Diese Beobachtungen führten schließlich zu dem bereits beschriebenen Modell. Nachfolgende Untersuchungen ergaben auch bei radikalischen Polymerisationen unter Atomtransfer (ATRP)^[5–10] und bei RAFT-Polymerisationen^[11,12] nur eine geringe Abweichung von der FLORY-STOCKMAYER-Theorie.

Einen weiteren Hinweis, der die größere Homogenität dieser Netzwerke stützte, gaben dynamisch-mechanische Analysen. Eine Gruppe um YU stellte beispielsweise Netzwerke durch Homopolymerisationen verschiedener Polyethylenglycoldimethacrylate her.^[14,15] Dazu setzten sie die ATRP und die RAFT-Polymerisation ein. Diese Netzwerke wiesen verglichen mit denen, die mittels konventioneller radikalischer Polymerisationen synthetisiert wurden, engere Glasübergangsbereiche auf. Dies deutete auf eine gleichmäßigere Vernetzungsdichte innerhalb des Gels hin. NORISUYE et al. verfolgten außerdem RAFT-Copolymerisationen von Styrol und *p*-Divinylbenzol mittels zeitaufgelöster, dynamischer Lichtstreuung.^[17] Sie interpretierten ihre Ergebnisse ebenfalls entsprechend des von IDE und FUKUDA vorgeschlagenen Modells.

Einige experimentelle Beobachtungen sprechen allerdings gegen die Bildung eines homogenen Netzwerks durch eine RDRP. So stellten LIU et al. fest, dass in Wasser gequollene Poly(N-isopropylacrylamid)gele, welche mittels einer RAFT-Polymerisation dargestellt wurden, weniger transparent waren als die konventionell synthetisierten.^[141] Erstere streuten Licht also deutlich stärker, was auf eine inhomogenere Struktur hindeutete. Weiterhin konnten SCOTT et al. für Polystyrolnetzwerke hinsichtlich der Homogenität keine signifikanten Unterschiede zwischen einer AMRP und einer konventionellen Polymerisation feststellen.^[13] Sie führten dazu differentialkalorimetrische Untersuchungen und dynamisch-mechanische Analysen ähnlich denen von YU et al. durch. Unter den Voraussetzungen nahezu vollständiger Umsätze und vergleichbarer Gelanteile zeigten die mittels AMRP hergestellten Netzwerke sogar etwas breitere Glasübergangsbereiche. Ähnliche Ergebnisse erhielten ZHUO et al. für RAFT-Polymerisationen mit Polyethylenglycoldimethacrylaten.^[16] SCOTT et al. wiesen zudem darauf hin, dass Schlussfolgerungen bezüglich der Homogenität der Netzwerke

³ Laut IDE und FUKUDA ergeben sich bei konventionellen radikalischen Polymerisationen Abweichungen von der FLORY-STOCKMAYER-Theorie im Bereich von ein bis zwei Größenordnungen.

nicht anhand von kinetischen Untersuchungen gezogen werden sollten.^[13] Eine Übereinstimmung mit der FLORY-STOCKMAYER-Theorie gilt demnach nicht unbedingt als Indikator für eine homogenere Struktur, zumal die Netzwerkbildung nur bis zum Gelpunkt betrachtet wird. Nach derzeitigem Stand ist daher unklar, ob das langsame, gleichzeitige Kettenwachstum bei einer RDRP tatsächlich die Bildung eines homogenen Netzwerks zur Folge hat.

Auch der Einfluss der Monomerkonzentration muss berücksichtigt werden. Viele Publikationen betrachten Polymerisationen in Substanz oder bei sehr hohen Konzentrationen, üblicherweise oberhalb von 50 wt%. In diesem Bereich wird eine gute Übereinstimmung mit der FLORY-STOCKMAYER-Theorie festgestellt, was auf wenige intramolekulare Reaktionen und möglicherweise auf eine homogene Struktur der entstehenden Netzwerke hindeutet. Einige Untersuchungen bei niedrigeren Konzentrationen weisen aber darauf hin, dass in diesem Fall auch bei einer RDRP ein erhebliches Ausmaß an intramolekularen Cyclisierungen vorliegt. So zeigten GAO et al. für eine ATRP, dass bei kleiner werdenden Monomerkonzentrationen immer größere Abweichungen von der FLORY-STOCKMAYER-Theorie beobachtet werden.^[7] Polanowski et al. untersuchten dies später noch ausführlicher.^[142] Ähnliche Ergebnisse erhielt eine Gruppe um ARMES für RAFT-Polymerisationen.^[11,12,143] Sie konnten sogar den Anteil an intramolekularen Cyclisierungen anhand von NMR-Messungen direkt bestimmen.^[144] Sie erhielten für eine RAFT-Copolymerisation von MMA mit einem disulfid-basierten Dimethacrylat bei einer MMA-Konzentration von 10 wt% einen neunzigprozentigen Anteil von intramolekularen Cyclisierungen. Bei einer MMA-Konzentration von 50 wt% betrug dieser Anteil hingegen nur etwa 40%. Qualitativ wurde dieses Verhalten auch von WANG et al. anhand eines kinetischen Modells beschrieben.^[145]

Neben der Diskussion ihrer Homogenität und der Übereinstimmung mit der FLORY-STOCKMAYER-Theorie werden in der Literatur noch weitere charakteristische Unterschiede zwischen einer RDRP und einer konventionellen Polymerisation beschrieben. Im Allgemeinen werden durch eine RDRP Netzwerke mit kleineren Moduln, die also weniger dicht vernetzt sind, erhalten.^[15,125,146] Sie weisen in einem geeigneten Solvens höhere Quellungsgrade auf.^[4,125,141,146–149]

Verschiedene Aspekte der Netzwerkbildung mit einer RDRP, im Speziellen mit der RAFT-Polymerisation, sind auch in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von MOAD zusammengestellt.^[150]

3 Synthesen und Charakterisierungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die RAFT-Polymerisation als Methode zur Darstellung von Polymethylmethacrylatnetzwerken untersucht. Im Mittelpunkt stand die Struktur der makroskopischen Gele, insbesondere ihre Homogenität. Die Netzwerke wurden dazu mittels dynamischer Lichtstreuung, durch rheologische Methoden sowie über ihren Quellungsgrad charakterisiert. Als Vergleich dienten konventionelle radikalische Polymerisationen.

Die Umsetzungen wurden in Lösung durchgeführt. Als vernetzendes Comonomer neben Methylmethacrylat (MMA) wurde dabei Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) eingesetzt. Eine große Bedeutung kam aber vor allem der Auswahl des Lösungsmittels zu. Wichtige Kriterien waren zum einen eine gute Löslichkeit aller Komponenten und zum anderen ein vom Polymer deutlich verschiedener Brechungsindex. Dieser Kontrast war in der dynamischen Lichtstreuung erforderlich. Zudem sollte das Lösungsmittel einen geringen Dampfdruck aufweisen, sodass während der rheologischen Messungen keine Verflüchtigung auftrat. γ -Butyrolacton (GBL) erfüllte diese Anforderungen. Seine Strukturformel und die der Monomere sind in Abbildung 19 dargestellt.

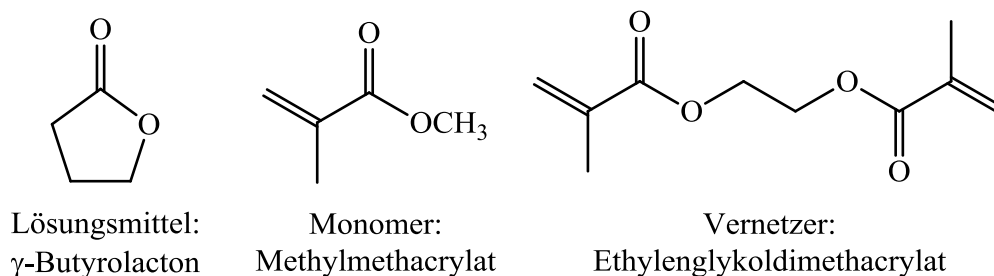


Abbildung 19 Verwendete Monomere und Lösungsmittel

Die verwendeten Gesamtmonomerkonzentrationen (MMA und EGDMA) lagen zwischen 12,9 und 19,6 wt%, waren verglichen mit der Literatur also gering (siehe Kapitel 2.3). Die Wahl des Konzentrationsbereichs richtete sich dabei nach den verwendeten Charakterisierungsmethoden. Bei hohen Konzentrationen wurden die Gele sehr steif, sodass kleine Amplituden der Autokorrelationsfunktionen in der dynamischen Lichtstreuung resultierten (siehe Kapitel 2.2.4.3). Dies machte eine Auswertung schwierig. Bei 12,9 wt% wurde dagegen in einem Fall bereits ein so weiches Gel erhalten, dass die übliche rheologische Charakterisierung nicht mehr möglich war, worauf später noch näher eingegangen wird.

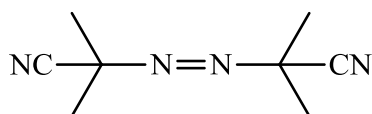
Im Folgenden werden die Synthesen und die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden beschrieben. Die Voruntersuchungen zur Darstellung von linearen Ketten dienten dabei dem Nachweis des kontrollierten Charakters der Umsetzungen.

3.1 Voruntersuchungen: Lineare Polymere

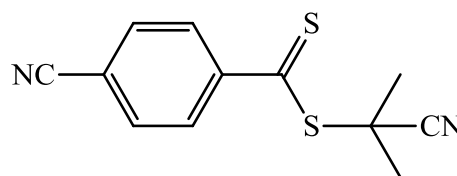
3.1.1 Synthesen

3.1.1.1 RAFT-Polymerisation

Die RAFT-Polymerisation ist eine RDRP, die auf dem Mechanismus des degenerativen Transfers beruht. Wie in Abschnitt 2.1.2.4 beschrieben, erfordern diese Reaktionen üblicherweise eine Initiierung mit einem konventionellen Radikalbildner. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dazu das 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) verwendet. Als Transferagens diente ein aromatischer Dithioester, das (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat, welches ein sehr aktives RAFT-Agens darstellt. Es eignet sich deshalb für die Polymerisation von MMA, welches etwa im Vergleich zum Methylacrylat weniger reaktive Radikale bildet. Erfolgreiche Umsetzungen von MMA in Benzol unter Verwendung dieses Transferagens waren bereits literaturbekannt.^[98] Ein weiteres Kriterium war seine kommerzielle Erwerbbarkeit. Abbildung 20 zeigt die Strukturformeln von AIBN und (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat.



2,2'-Azobis(isobutyronitril)



(2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat

Abbildung 20 Verwendeter konventioneller Radikalbildner und verwendetes RAFT-Agens

3.1.1.1.1 Materialien

γ -Butyrolacton (Acros, 99+%) und das violette Transferagens (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat (Sigma-Aldrich, 98%) wurden ohne weitere Aufarbeitung wie vom Hersteller bezogen verwendet. Das Methylmethacrylat (Sigma-Aldrich, 99%, ≤ 30 ppm 4-Methoxyphenol) enthielt hingegen den Polymerisationsinhibitor 4-Methoxyphenol. Vor jeder Synthese wurde deshalb die entsprechende Menge des Monomers mit einem geeigneten Inhibitorremover (Sigma-Aldrich, für 1,4-Dihydroxybenzol und 4-Methoxyphenol) versetzt und mit diesem durchmischt. Anschließend erfolgte nach ca. 30 Minuten die Abtrennung durch Filtration. Das MMA wurde wie auch das 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (Fluka, $\geq 98\%$) im Kühlschrank bei ca. 4 °C – 6 °C gelagert. Letzteres wurde nach einer literaturbekannten Methode umkristallisiert (siehe Abschnitt 3.1.1.1.3).^[151]

3.1.1.1.2 Synthese

In einem 50 mL Schlenkkolben, welcher mit einem Gummistopfen mit umstülpbarem Rand versehen war, wurden zunächst AIBN und das Transferagens (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat eingewogen. Anschließend wurden unter Rühren γ -Butyrolacton und Methylmethacrylat mit Messpipetten hinzugefügt, wodurch sich die Feststoffe auflösten. Es ergab sich eine klare, rot-violette Lösung, die mittels der Freeze-Pump-Thaw-Methode (Abschnitt 3.1.1.1.4) entgast wurde. Danach wurde der Kolben mit Stickstoff befüllt und zur späteren Umsatzbestimmung eine Probe mittels einer ebenfalls stickstoffgespülten Spritze entnommen. Bei den meisten Ansätzen wurde der Schlenkkolben dann in ein Ölbad mit einer konstanten Temperatur von 60 °C eingetaucht, sodass die Umsetzung begann. Sie wurde im Folgenden mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIR-Spektroskopie) verfolgt, wofür zu verschiedenen Zeitpunkten weitere Proben mit stickstoffgespülten Spritzen entnommen wurden. Die Umsetzung erfolgte unter ständiger Durchmischung der Lösung.

Bei dem Ansatz RAFT L A_c (2) (siehe Tabelle 1), der sich ansonsten nicht von der Umsetzung RAFT L A_c unterschied, wurde die Synthese auf eine andere Weise durchgeführt. In diesem Fall fand die Umsetzung nicht in dem Schlenkkolben statt. Nachdem aus diesem eine erste Probe zur späteren Umsatzbestimmung entnommen worden war, wurden weitere Proben mittels stickstoffgespülter Spritzen in Einmal-Kulturröhrchen ($\varnothing = 12$ mm) überführt. Diese konnten mit Schraubdeckeln verschlossen werden. Ein Teil der Reaktionslösung wurde zudem in ein NMR-Röhrchen (NORELL 1008-UP-7, 400 MHz, $\varnothing = 10$ mm) gegeben, welches als DLS-Küvette diente. Es wurden Spritzenvorfilter

(PTFE, 0,45 µm) eingesetzt, um die Lösungen von möglichen Verunreinigungen zu befreien. Alle Probenbehältnisse waren zuvor mit Stickstoff befüllt worden und wurden zusätzlich mit Parafilm abgedichtet. Die Kulturröhrchen wurden dann zur selben Zeit in einem Teflonblock platziert, welcher mit Bohrungen für die Proben versehen war. Das NMR-Röhrchen wurde hingegen in einen Polyacetalblock gegeben, der zugeschraubt werden konnte. Die beiden Kunststoffblöcke befanden sich in einem Trockenschrank und waren vorher bereits für mehrere Stunden auf 60 °C temperiert worden. Um die Umsetzung im Folgenden NIR-spektroskopisch zu verfolgen, wurden die Kulturröhrchen zu verschiedenen Zeitpunkten wieder aus dem Trockenschrank entnommen. Das NMR-Röhrchen wurde dagegen nach dem Ende der Umsetzung in der dynamischen Lichtstreuung (DLS) verwendet. Wie später ausgeführt wird, erfolgte die Darstellung der Gele auf die gleiche Weise.

Bei allen Ansätzen wurden die gleichen Mengen des Monomers MMA (5 mL, 47 mmol) und des Initiators AIBN (0,013 g, 0,078 mmol) verwendet. Variiert wurden die Mengen des Transferagens und die Konzentration der Edukte, letzteres indem man unterschiedliche Volumina des Lösungsmittels einsetzte. Die Reaktionstemperatur von 60 °C, welche ebenfalls von BENAGLIA et al. verwendet worden war, war erforderlich, um eine Zersetzung des Initiators zu gewährleisten.^[98] Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Synthesen linearer Ketten mittels der RAFT-Polymerisation.

Tabelle 1 Synthesen linearer Ketten mittels RAFT-Polymerisation.
0,013 g (0,078mmol) AIBN, 5 mL (47 mmol) MMA, [AIBN]:[MMA] = 1:600, 60 °C.

	γ-Butyrolacton	MMA	(2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat	
	Volumen [mL]	Konzentration	Masse [g]	Stoffmenge [mmol]
RAFT L A_a ⁴	28,3	12,9 wt%	0,058	0,235
RAFT L A_c	20	17,3 wt%	0,058	0,235
RAFT L A_c (2) ⁵	20	17,3 wt%	0,058	0,235
RAFT L B_c ⁵	20	17,3 wt%	0,029	0,118
RAFT L C_c ⁵	20	17,3 wt%	0,019	0,078

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ansätze geben Zusammensetzungen wieder, mit denen später auch Gele synthetisiert wurden. Die unterschiedlichen Mengen an Transferagens sollten dabei verschiedene Primärkettenlängen bedingen. So war bei allen Ansätzen mit der

⁴ Der Ansatz RAFT L A_a wurde unter Anleitung des Autors von Kipker und Lücke durchgeführt.

⁵ Die Umsetzungen RAFT L A_c (2), RAFT L B_c und RAFT L C_c wurden unter Anleitung des Autors von Halm durchgeführt.

Bezeichnung RAFT L A ein molares Verhältnis [Transferagens]:[MMA] von 1:200 verwendet worden. Unter Vernachlässigung des konventionellen Initiators sollte die Molmasse des Polymers bei vollständigem Umsatz dann $M_n = 20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ betragen (Gleichung (22)). Bei den Ansätzen RAFT L B_c und RAFT L C_c wiesen die molaren Verhältnisse hingegen Werte von 1:400 bzw. 1:600 auf. Entsprechend waren hier Molmassen von $M_n = 40\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $M_n = 60\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu erwarten.

Die meisten Ansätze in Tabelle 1 wurden mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% durchgeführt. Diese wurde auch für die Synthese vieler Gele verwendet. Sie wird durch den Schlüssel „_c“ gekennzeichnet. Beim Ansatz RAFT L A_a betrug der Massenanteil des Monomers hingegen 12,9 wt%. Dies entspricht der niedrigsten Konzentration, die auch später bei der Netzworkebildung eingesetzt wurde. Die weiteren dort verwendeten Monomerkonzentrationen von 15,1 wt% (_b) und 19,6 wt% (_d) wurden an dieser Stelle nicht weiter untersucht. Liegt aber bei der niedrigsten Konzentration eine kontrollierte Umsetzung vor, sollte dies auch bei höheren Konzentrationen gegeben sein.

3.1.1.1.3 Umkristallisation von 2,2'-Azobis(isobutyronitril)

Die hier beschriebene Methode orientiert sich an einer Literaturvorschrift.^[151] Zur Umkristallisation wurden ca. 2 g des AIBN (Fluka, $\geq 98\%$) in einem 250 mL Rundkolben eingewogen und etwa 45 mL Ethanol (VWR, 99,8%) hinzugegeben. Anschließend wurde unter Rückfluss auf eine konstante Temperatur von 30 °C erhitzt. Unter Rühren wurde weiteres Ethanol hinzugefügt, bis sich bei einer Gesamtmenge von etwa 70 mL das AIBN vollständig auflöste. Der Kolben wurde daraufhin zunächst langsam bei Raumtemperatur abgekühlt, wobei nach etwa 30 Minuten der Beginn der Kristallisation beobachtet wurde. Danach wurde der verschlossene Kolben für mehrere Stunden im Kühlschrank gelagert und anschließend das Ethanol über einer Fritte abgesaugt. Bei Raumtemperatur und unter Vakuum wurde das AIBN für fünf Tage getrocknet und dann im Kühlschrank aufbewahrt.

3.1.1.1.4 Freeze-Pump-Thaw-Technik

Die Freeze-Pump-Thaw-Technik dient dem Entgasen einer Lösung, wenn leicht flüchtige Stoffe wie MMA in dieser enthalten sind. Die Vorgehensweise wird im Folgenden kurz beschrieben: Zunächst wurde der Schlenkkolben mit der Reaktionslösung in flüssigem Stickstoff eingefroren und dann unter anhaltender Kühlung evakuiert. Nachdem der Kolben unter Vakuum verschlossen und von der Pumpe getrennt worden war, wurde die Lösung

anschließend in einem Wasserbad wieder aufgetaut. Während des Auftauens war zumeist eine intensive Gasentwicklung zu beobachten. Der Vorgang wurde zweimal wiederholt, um die gelösten Gase vollständig zu entfernen. Beim dritten Zyklus trat schließlich keine Bildung von Gasblasen mehr auf.

3.1.1.2 Konventionelle radikalische Polymerisation

Um die Auswirkungen des RAFT-Agens auf die Polymerisation weiter zu verdeutlichen, wurde die Synthese linearer Ketten einmalig auch ohne dieses Transferagens durchgeführt.

3.1.1.2.1 *Materialien*

Abgesehen vom Transferagens (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat wurden die gleichen Materialien verwendet, wie unter 3.1.1.1.1 beschrieben.

3.1.1.2.2 *Synthese*

Die Durchführung entsprach der in Abschnitt 3.1.1.1.2 erläuterten Synthese für den Ansatz RAFT L A_c (2). Es wurde lediglich kein Transferagens eingesetzt und auch keine Probe in einem NMR-Röhrchen synthetisiert. Die Umsetzung erfolgte ausschließlich in Einmal-Kulturröhrchen ($\varnothing = 12$ mm) bei einer Temperatur von 60 °C. Wie bei den RAFT-Polymerisationen wurden 5 mL (47 mmol) MMA und 0,013 g (0,078mmol) AIBN eingesetzt. Das entspricht einem molaren Verhältnis $[AIBN]:[MMA] = 1:600$. Die Konzentration des Monomers betrug 17,3 wt% (20 mL GBL). Dieser Ansatz wird daher im Folgenden als Konv. L_c bezeichnet. Die Umsatzbestimmung erfolgte wiederum NIR-spektroskopisch. Die Verwendung der Kulturröhrchen war erforderlich, da angenommen werden musste, dass die Lösung bei großen Umsätzen eine hohe Viskosität aufweist. Eine Polymerisation im Schlenkkolben unter ständigem Rühren wäre demzufolge nicht möglich gewesen.

3.1.2 Charakterisierungsmethoden

3.1.2.1 Umsatzbestimmung mittels Nahinfrarotspektroskopie

Die Umsatzbestimmung erfolgte mit einem JASCO V-670 Spektrophotometer (JASCO Labor- und Datentechnik GmbH, Deutschland). Dazu wurde jeweils ein Milliliter der zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Proben mit zumeist zwei Millilitern γ -Butyrolacton verdünnt. Lediglich beim Ansatz RAFT L A_a waren es nur 1,25 mL, da die Reaktionslösung bereits eine geringere Konzentration aufwies. Die verdünnten Lösungen wurden anschließend in eine Quarzglasküvette (Schichtdicke: 10 mm, Typ: 110-QS, Hellma Analytics) überführt und die Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1621$ nm bestimmt. Im Bereich dieser Wellenlänge⁶ weist das Methylmethacrylat ein Absorptionsmaximum auf, welches sich als geeignet für die Bestimmung der MMA-Konzentration erwiesen hat.^[152,153] Es ist auf die C–H-Streckschwingung der Wasserstoffatome an der C=C-Doppelbindung zurückzuführen. Mit fortschreitender Umsetzung des Monomers wurde die Absorption deshalb schwächer, wie es beispielhaft in Abbildung 21 dargestellt ist. Das Spektrum mit der höchsten Absorption entspricht dabei der Lösung, welche vor Beginn der Umsetzung entnommen wurde.

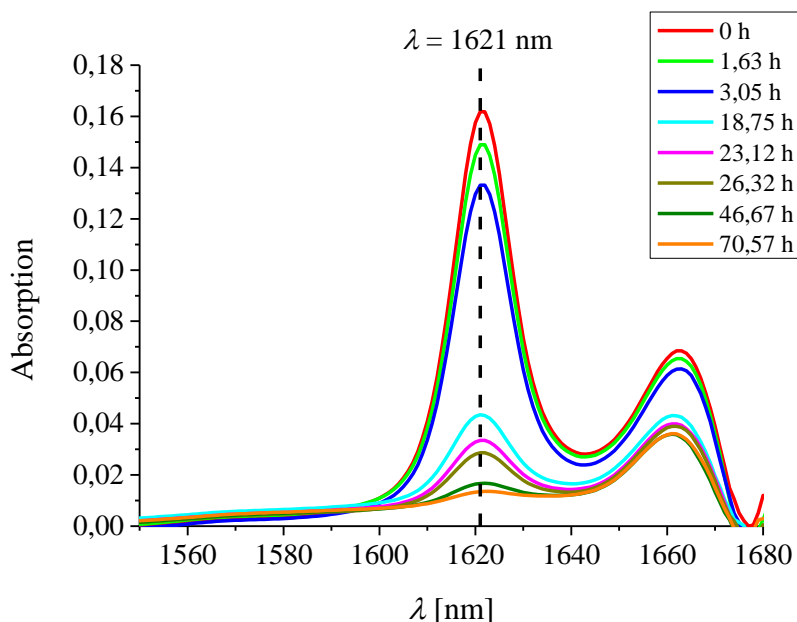


Abbildung 21 NIR-Spektren des Ansatzes RAFT L A_c. Dargestellt ist die Absorption des Methylmethacrylats mit einem Maximum bei ungefähr $\lambda = 1621$ nm.

⁶ Das eigentliche Maximum liegt zwischen $\lambda = 1621$ nm und $\lambda = 1622$ nm. Bei der Auswertung bezog man sich aber stets auf $\lambda = 1621$ nm, da das Intervall zur Datenaufnahme 1,0 nm betrug.

Um nun Umsätze berechnen zu können, muss bekannt sein, welcher Konzentration des Monomers die jeweilige Absorption entspricht. Aus diesem Grund wurde eine Konzentrationsreihe mit bekannten Mengen des Lösungsmittels GBL, des Monomers MMA und des Polymers PMMA (Polymer Standards Service GmbH, $M_n = 7\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w = 7\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{PDI} = 1,07$) aufgenommen. Abbildung 22 zeigt die erhaltenen Spektren zusammen mit den Massenanteilen des Monomers, $w(\text{MMA})$, die hier als Konzentrationsmaß verwendet wurden.

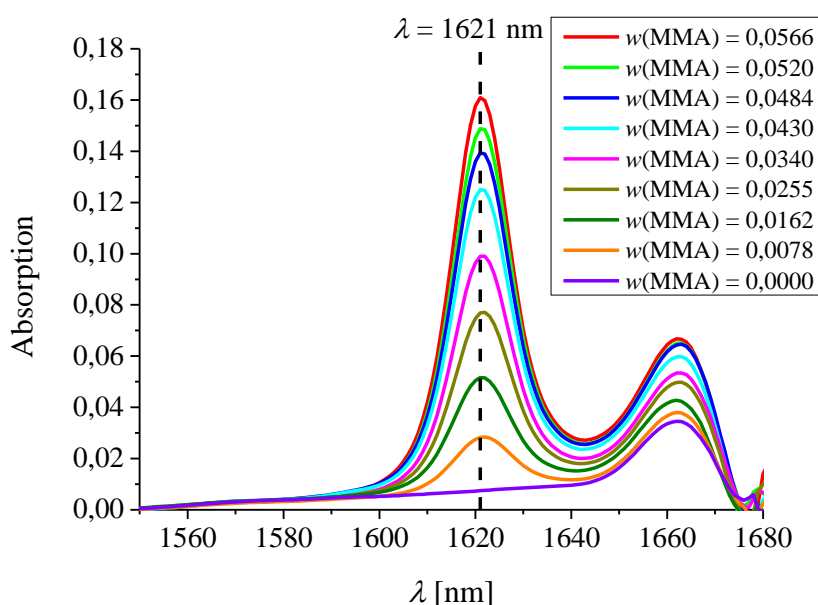


Abbildung 22 NIR-Spektren von Lösungen bekannter Zusammensetzung zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der MMA-Absorption bei $\lambda = 1621\text{ nm}$.

Das Spektrum mit der höchsten Absorption in Abbildung 22 sollte dabei dem der verdünnten Reaktionslösung vor Beginn der Umsetzung entsprechen (vgl. Abbildung 21). In diesem Fall war noch kein PMMA enthalten. Anschließend wurde sukzessive das Monomer durch das Polymer ersetzt, ebenso wie dies bei der Polymerisation erfolgte. Zuletzt enthielt die Lösung nur noch PMMA. Allerdings zeigte sich auch dann noch eine geringe Absorption bei der betrachteten Wellenlänge, was sich vermutlich auf die benachbarte Bande zurückführen lässt. Aus diesem Grund war eine Bestimmung des Umsatzes ohne Kenntnis der genauen Konzentrationsabhängigkeit, allein aus dem Verhältnis der Absorptionen, nicht möglich. Diese Konzentrationsabhängigkeit ist in Abbildung 23 gezeigt.

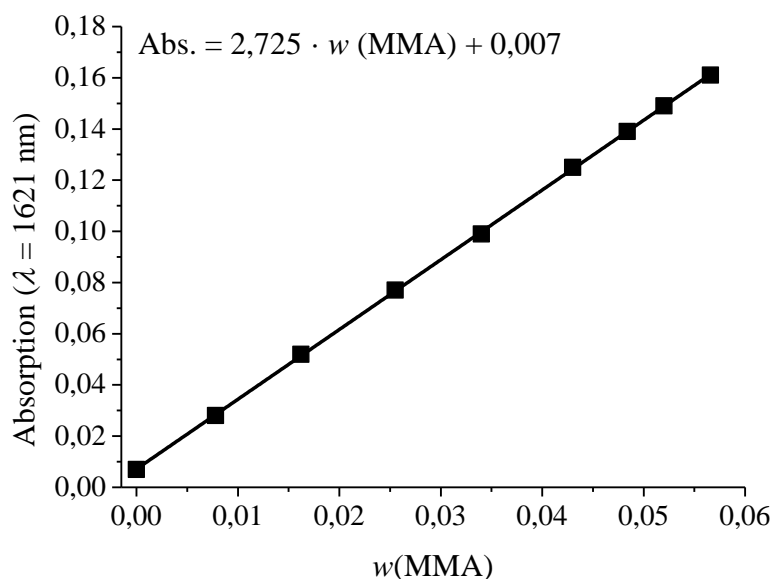


Abbildung 23 Konzentrationsabhängigkeit der MMA-Absorption bei $\lambda = 1621$ nm.

Unter Verwendung des in Abbildung 23 dargestellten Zusammenhangs konnten nun die Absorptionen der zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Lösungen in die jeweiligen Massenanteile des Monomers umgerechnet werden. Natürlich bezogen sich diese Massenanteile dabei auf die im Nachhinein verdünnten Reaktionslösungen. Da der Umsatz aber stets relativ zur Anfangskonzentration angegeben wurde, war es unerheblich, ob die tatsächlichen Konzentrationen oder die der verdünnten Lösungen betrachtet wurden. Der Umsatz, u , ergab sich nach Gleichung (19), wobei in diesem Fall die Massenanteile als Konzentrationsmaß eingesetzt wurden. Weiterhin wurde der Logarithmus $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ bestimmt, um den linearen Zusammenhang zur Reaktionsdauer zu überprüfen, der sowohl bei der RAFT- als auch bei der konventionellen Polymerisation erwartet worden war (siehe Abschnitt 2.1.2.5). $w_0(\text{MMA})$ ist dabei der Massenanteil des Monomers in der verdünnten Reaktionslösung vor Beginn der Umsetzung.

Es war noch eine Besonderheit zu beachten. War das erhaltene Absorptionsspektrum insgesamt deutlich zu größeren Werten verschoben, musste eine Korrektur durchgeführt werden, indem man das Spektrum um den bei $\lambda = 1550$ nm erhaltenen Wert verschob (siehe Abbildung 24). Bei dieser Wellenlänge lag bei Aufnahme der Konzentrationsreihe nahezu keine Absorption vor.

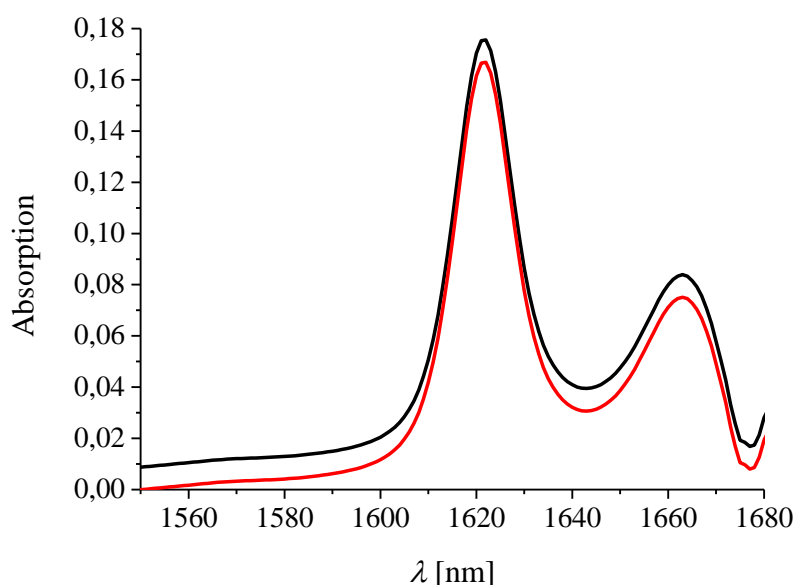


Abbildung 24 Ansatz RAFT L A_a. NIR-Spektrum der Lösung vor Beginn der Umsetzung ohne Korrektur (schwarz). NIR-Spektrum korrigiert mit der Absorption bei $\lambda = 1550$ nm (rot).

Allgemein erfolgte die Aufnahme der Spektren unter Verwendung von γ -Butyrolacton als Referenz. Zudem wurde zunächst eine Basislinie bestimmt, wobei sowohl die Proben- als auch die Referenzküvette mit GBL gefüllt waren. Die Messungen erfolgten mit einer Rate von $400 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, einem Datenintervall von $1,0 \text{ nm}$ und bei einer spektralen Bandbreite im NIR-Bereich von $8,0 \text{ nm}$. Es wurde bei den RAFT-Polymerisationen außerdem nicht nur der Bereich der MMA-Absorption, sondern insgesamt ein Wellenlängenbereich von $\lambda = 300 - 2000 \text{ nm}$ betrachtet, wobei die spektrale Bandbreite im ultravioletten und sichtbaren Bereich $0,2 \text{ nm}$ betrug. Auf diese Weise konnte zusätzlich auch die Absorption des Transferagens bestimmt werden. Dieses wies im sichtbaren Bereich zwischen $\lambda = 430 \text{ nm}$ und $\lambda = 650 \text{ nm}$ eine starke Bande auf. Für den Ansatz RAFT L A_c, bei dem ein molares Verhältnis $[\text{Transferagens}]:[\text{MMA}]$ von $1:200$ vorlag, ist sie zu Beginn der Umsetzung in Abbildung 25 gezeigt. Nach Beginn der Umsetzung ergab sich eine geringfügige Verschiebung in den kurzwelligen Bereich, was später noch weiter ausgeführt wird.

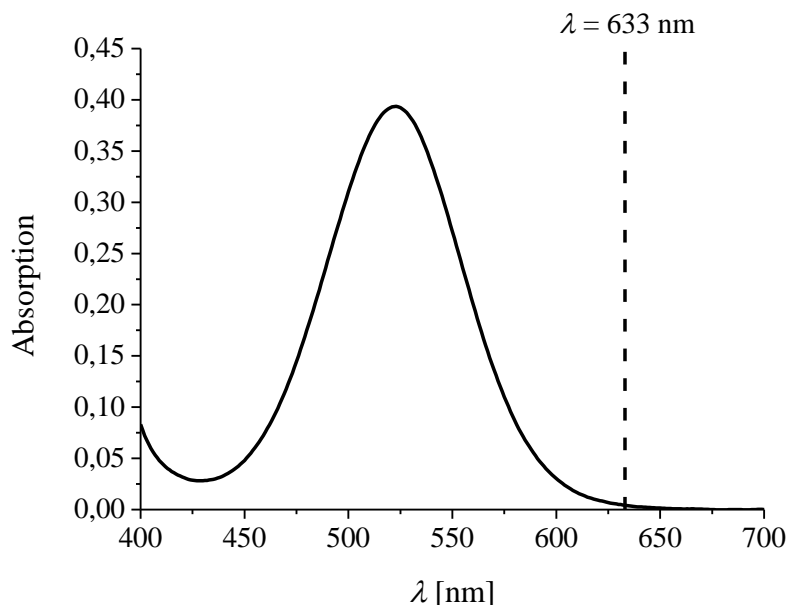


Abbildung 25 Absorption des Transferagens im sichtbaren Bereich. RAFT L A_c, Spektrum vor Beginn der Umsetzung.

Abschließend soll an dieser Stelle bereits kurz auf die dynamische Lichtstreuung eingegangen werden, denn aus dem in Abbildung 25 dargestellten Spektrum lässt sich ein wichtiges Ergebnis zur Beurteilung der Streuexperimente ableiten. Die Absorption bei $\lambda = 633$ nm ist dort hervorgehoben. Diese Wellenlänge entspricht derjenigen, die später in der dynamischen Lichtstreuung verwendet worden ist (siehe Abschnitt 3.2.2.4). Es ist zu erkennen, dass das Transferagens Licht dieser Wellenlänge nur in sehr geringem Ausmaß absorbiert, sodass die Streuexperimente nicht wesentlich beeinflusst worden sein sollten. Es lässt sich abschätzen, dass beim Ansatz RAFT L A_c, der bei einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% durchgeführt wurde, die Absorption im unverdünnten Zustand einen Wert von 0,01 nicht überschritt.⁷ Da sie als negativer dekadischer Logarithmus der Transmission definiert ist,^[126] sollte dies einer Transmission von mindestens 98% entsprechen. Lediglich bei einer Monomerkonzentration von 19,6 wt%, wie sie zur Darstellung einiger Gele verwendet wurde, konnte die Transmission noch geringfügig kleiner sein.

⁷ Das in Abbildung 25 dargestellte Spektrum ist das der verdünnten Lsg. Für die unverdünnte Lösung ist die Absorption etwa dreimal so groß, für $\lambda = 633$ nm ergibt sich so ein Wert von ca. 0,01.

3.1.2.2 Bestimmung der Molmassenverteilung mittels

Gelpermeationschromatographie

Wichtige Kriterien für eine RDRP sind ein linearer Anstieg des Zahlenmittels der Molmasse mit dem Umsatz und eine enge Molmassenverteilung (siehe Abschnitt 2.1.2.5). Aus diesem Grund war die Ermittlung letzterer von entscheidender Bedeutung, um festzustellen, ob eine kontrollierte Umsetzung vorlag. Die dazu verbreitetste Methode ist die Gelpermeationschromatographie (GPC), die auch als Größenausschlusschromatographie (engl. size exclusion chromatography, SEC) bezeichnet wird. Auf die theoretischen Grundlagen wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, eine Einführung findet sich beispielsweise in einem Lehrbuch von LECHNER, GEHRKE und NORDMEIER^[23] sowie bei RUBINSTEIN und COLBY.^[100]

Von den zu verschiedenen Zeitpunkten aus dem Schlenkkolben bzw. dem Trockenschrank entnommenen Proben wurde jeweils ein weiterer Milliliter in etwa dreißig Milliliter Methanol gegeben, um das Polymer auszufällen. Nach zumeist etwa einer halben Stunde wurde das Fällungsmittel durch Filtration abgetrennt und das Polymer anschließend bis zur Gewichtskonstanz in einem Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet. Danach wurde ein Teil des Polymers in Tetrahydrofuran (THF) gelöst, die Lösung unter Verwendung eines Spritzenvorfilters (PTFE, 0,45 µm) von unlöslichen Verunreinigungen befreit und mittels eines Autosamplers in die GPC-Anlage injiziert.⁸ Im Bereich geringer Umsätze trat allerdings bisweilen das Problem auf, dass das Polymer noch nicht ausfiel, vor allem, wenn eine große Menge an Transferagens verwendet wurde. Die Bestimmung der Molmassenverteilung konnte in diesen Fällen erst bei höheren Umsätzen erfolgen.

Beim Ansatz RAFT L A_c erfolgte die Aufnahme der Molmassenverteilung unter Verwendung einer Kombination von zwei PLgel 5µm MIXED-C Säulen und einer PLgel 5µm 1000 Å Säule (Polymer Laboratories, Varian, Inc.). Bei den anderen RAFT-Polymerisationen wurden hingegen PSS SDV Säulen (PSS Polymer Standards Service GmbH) mit Porendurchmessern von 100, 10³ und 10⁵ Å und einem Partikeldurchmesser von jeweils fünf Mikrometern verwendet. Als Eluent diente in beiden Fällen Tetrahydrofuran bei einer Flussrate von 1 mL·min⁻¹ und einer Temperatur von 25 °C. Die Konzentration der injizierten Proben betrug 2 mg·mL⁻¹. Die Detektion durch Bestimmung des Brechungsindex wurde mit einem Smartline RI Detector 2300 (Knauer GmbH) durchgeführt. Die Analyse erfolgte jeweils auf Basis einer Kalibration mit PMMA-Standards und unter Verwendung der

⁸ Die Molmassenbestimmungen mittels GPC wurden von Heinz am Institut für Technische Chemie der TU Clausthal durchgeführt.

Waters Millennium Software (Waters Corporation). Neben der Molmassenverteilung wurde das sich aus dieser ergebende Zahlen- bzw. Gewichtsmittel der Molmasse und der Polymolekularitätsindex erhalten.

Bei der konventionellen radikalischen Polymerisation Konv. L_c wurden, aufgrund der zu erwartenden größeren Molmassen, andere Säulen zur Fraktionierung genutzt. In diesem Fall wurden vier Säulen vom Typ PLgel 20 µm MIXED-A eingesetzt. Als Eluent diente wiederum THF bei einem Volumenstrom von 1 mLmin⁻¹ und einer Temperatur von 25 °C. Die Konzentration der injizierten Proben betrug erneut 2 mg·mL⁻¹. Zudem wurden der gleiche Detektor und ebenfalls die Waters Millennium Software verwendet. Die Analyse erfolgte in diesem Fall allerdings auf Basis einer Kalibrierung mit Polystyrolstandards, da PMMA-Standards der erforderlichen Molmassen nicht zur Verfügung standen. Die Verteilungen können aber prinzipiell in diejenigen für PMMA umgerechnet werden. Ohne ausführlich auf den theoretischen Hintergrund der GPC-Analyse einzugehen, sei dazu erwähnt, dass die Fraktionierung in den Säulen nicht direkt nach der Molmasse erfolgt, sondern nach dem Volumen, das eine Polymerkette einnimmt. Welcher Molmasse dieses Volumen tatsächlich entspricht hängt unter anderem von dem jeweiligen Polymer/Lösungsmittel-Paar ab. Als Maß für das eingenommene Volumen dient das Produkt $[\eta] \cdot M$, wobei $[\eta]$ die Grenzviskosität ist. Sie ist unter Verwendung der MARK-HOUWINK-Beziehung zugänglich:^[23,100]

$$[\eta] \cdot M = K_{MH} \cdot M^{a+1} \quad (101)$$

Die MARK-HOUWINK-Koeffizienten K_{MH} und a sind für viele Polymer/Lösungsmittel-Paare bestimmt worden. SPATORICO und COULTER^[52,154] geben für Polystyrol in THF bei 25 °C $K_{MH,1} = 11,0 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ und $a_1 = 0,725$ an. Für PMMA in THF ermittelten RUDIN und HOEGY^[155] nach Daten von GRUBISIC et al.^[156] die Koeffizienten $K_{MH,2} = 12,8 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ und $a_2 = 0,69$. Unter Verwendung von Gleichung (101) lassen sich damit die Verteilungen ineinander umrechnen. Es gilt:

$$M_{\text{PMMA}} = \left(\frac{K_{MH,1}}{K_{MH,2}} \cdot M_{\text{PS}}^{a_1+1} \right)^{1/(a_2+1)} \quad (102)$$

Problematisch ist allerdings, dass in der Literatur durchaus unterschiedliche Koeffizienten für ein Polymer/Lösungsmittel-Paar publiziert sind. Wie beispielsweise WAGNER diskutiert, besteht gerade für PMMA in THF eine große Uneinheitlichkeit.^[157] Da aber bereits

geringfügige Änderungen, besonders des MARK-HOUWINK-Exponenten a einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse haben, wurde von einer generellen Umrechnung abgesehen. Exemplarisch wurde sie mit den angegebenen Koeffizienten für einige Proben des Ansatzes Konv. L_c durchgeführt. Die sich dann ergebenden Zahlenmittel M_n der Molmasse waren um etwa fünfzehn Prozent größer, der Polymolekularitätsindex stieg nur geringfügig um etwa zwei bis fünf Prozent an. Für die spätere Diskussion sind diese Abweichungen unerheblich, weshalb dort die Ergebnisse auf Grundlage der Polystyrolkalibrierung angegeben werden.

3.2 Polymergele

3.2.1 Synthesen

3.2.1.1 RAFT-Polymerisation

Die Darstellung von Polymernetzwerken mittels der RAFT-Polymerisation stellte den Hauptteil der vorliegenden Arbeit dar. Die Untersuchungen gliederten sich in zwei Abschnitte. Zunächst wurden Polymergele ausschließlich bei einer Gesamtmonomerkonzentration von 17,3 wt% synthetisiert. In diesem Fall wurden nur der Stoffmengenanteil des Vernetzers bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere und die Menge des Transferagens variiert. Ersterer lag im Bereich von $0,01 \leq x(\text{EGDMA}) \leq 0,06$. Das molare Verhältnis [Transferagens]:[Vinylgruppen] war wie bei der Darstellung der linearen Ketten 1:200, 1:400 bzw. 1:600. Die Menge des Transferagens bezog sich auf die Gesamtzahl der Vinylgruppen, da diese bei der Polymerisation umgesetzt wurden. Zu beachten ist, dass das EGDMA zwei Vinylgruppen trägt.

Im zweiten Abschnitt wurde der Einfluss der Monomerkonzentration betrachtet. Sie wurde im Bereich von 12,9 bis 19,6 wt% variiert. Das molare Verhältnis [Transferagens]:[Vinylgruppen] betrug in jedem Fall 1:200.

3.2.1.1.1 Materialien

Es wurden die gleichen Materialien wie unter 3.1.1.1.1 beschrieben verwendet. Zusätzlich wurde EGDMA (Sigma-Aldrich, 98%, 90 – 110 ppm 4-Methoxyphenol) als Vernetzer eingesetzt. Dieses wurde, wie auch das MMA, unmittelbar vor einer Umsetzung mit einem geeigneten Inhibitorremover (Sigma-Aldrich, für 1,4-Dihydroxybenzol und 4-Methoxy-

phenol) versetzt, um das 4-Methoxyphenol zu entfernen. Es wurde bei ca. 4 °C–6 °C im Kühlschrank gelagert.

3.2.1.1.2 Synthese

In einem 50 mL Schlenkkolben, welcher mit einem Gummitopfen mit umstülpbarem Rand versehen war, wurden zunächst AIBN und (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat eingewogen. Dann wurden GBL, MMA und EGDMA mit Messpipetten unter Rühren hinzugefügt. Es bildete sich eine klare, rot-violette Lösung, die anschließend mittels der Freeze-Pump-Thaw-Technik (siehe Abschnitt 3.1.1.1.4) entgast wurde. Der Kolben wurde danach mit Stickstoff befüllt. Zur Umsetzung wurden dann Proben mit stickstoffgespülten Spritzen entnommen und in Kulturröhrchen ($\varnothing = 12$ mm) überführt, welche mit Schraubdeckeln verschlossen werden konnten. Eines dieser Röhrchen enthielt noch ein kleineres Reagenzglas ($\varnothing = 8$ mm), in welches die Lösung hinein gefüllt wurde. Diese Probe wurde später für die DLS-Messungen im Quellungsgleichgewicht verwendet. Eine weitere Probe gab man in ein NMR-Röhrchen (NORELL 1008-UP-7, 400 MHz, $\varnothing = 10$ mm). Die Überführung erfolgte jeweils unter Verwendung von Spritzenvorfiltern (PTFE, 0,45 μ m), um mögliche Verunreinigungen zu entfernen. Dies war insbesondere für die Streuexperimente erforderlich. Alle Probenbehältnisse waren mit Stickstoff befüllt worden und wurden zusätzlich mit Parafilm abgedichtet. Die Kulturröhrchen wurden in einem Teflonblock mit Bohrungen für die Probenbehältnisse platziert. Das NMR-Röhrchen wurde hingegen in einen Block aus Polyacetal gegeben, der zugeschraubt wurde. Die beiden Kunststoffblöcke waren vorher bereits für mehrere Stunden im Trockenschrank auf 60 °C temperiert worden. In diesem erfolgte im Weiteren die Umsetzung. Die Probenbehältnisse wurden nach 72 Stunden schließlich wieder entnommen und die Reaktion damit beendet. Die Reaktionsdauer richtete sich dabei nach den Erkenntnissen aus den Synthesen der linearen Ketten.

Für die Untersuchungen bei einer Gesamtkonzentration der beiden Monomere von 17,3 wt% wurden stets 20 mL γ -Butyrolacton und 0,013 g (0,078 mmol) AIBN eingesetzt. Das molare Verhältnis der Monomere und die Menge des eingesetzten Transferagens variierten. Tabelle 2, Tabelle 3 und Tabelle 4 geben einen Überblick über die Ansätze. Der Stoffmengenanteil von EGDMA kann dabei der Ansatzbezeichnung entnommen werden. So gilt etwa bei der Umsetzung RAFT G A0,02_c: $x(\text{EGDMA}) = 0,02$. Die unterschiedlichen molaren Verhältnisse des Transferagens zu den Vinylgruppen sind durch die Buchstaben A (1:200), B (1:400) und C (1:600) verdeutlicht.

Tabelle 2 Synthese von Gelen mittels RAFT-Polymerisation.

0,058 g (0,235 mmol) (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat, 0,013 g (0,078 mmol) AIBN, [AIBN]:[Transferagens]:[Vinylgruppen] = 0,33:1:200, 17,3 wt%, 60 °C.

	Methylmethacrylat		Ethylenglykoldimethacrylat	
	Volumen [mL]	Stoffmenge [mmol]	Volumen [mL]	Stoffmenge [mmol]
RAFT G A0,02_c	4,8	45,2	0,17	0,92
RAFT G A0,03_c	4,7	44,3	0,26	1,37
RAFT G A0,04_c	4,6	43,5	0,34	1,81
RAFT G A0,05_c	4,5	42,6	0,42	2,24
RAFT G A0,06_c	4,4	41,8	0,50	2,67

Tabelle 3 Synthese von Gelen mittels RAFT-Polymerisation.

0,029 g (0,118 mmol) (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat, 0,013 g (0,078 mmol) AIBN, [AIBN]:[Transferagens]:[Vinylgruppen] = 0,66:1:400, 17,3 wt%, 60 °C.

	Methylmethacrylat		Ethylenglykoldimethacrylat	
	Volumen [mL]	Stoffmenge [mmol]	Volumen [mL]	Stoffmenge [mmol]
RAFT G B0,02_c	4,8	45,2	0,17	0,92
RAFT G B 0,03_c	4,7	44,3	0,26	1,37
RAFT G B0,04_c	4,6	43,5	0,34	1,81

Tabelle 4 Synthese von Gelen mittels RAFT-Polymerisation.

0,019 g (0,078 mmol) (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat, 0,013 g (0,078 mmol) AIBN, [AIBN]:[Transferagens]:[Vinylgruppen] = 1:1:600, 17,3 wt%, 60 °C.

	Methylmethacrylat		Ethylenglykoldimethacrylat	
	Volumen [mL]	Stoffmenge [mmol]	Volumen [mL]	Stoffmenge [mmol]
RAFT G C0,01_c	4,9	46,2	0,09	0,47
RAFT G C0,02_c	4,8	45,2	0,17	0,92
RAFT G C0,03_c	4,7	44,3	0,26	1,37

Bei den Untersuchungen zur Konzentrationsabhängigkeit wurden ebenfalls 0,013 g (0,078 mmol) AIBN eingesetzt. Die Menge des Transferagens betrug in diesem Fall 0,058 g (0,235 mmol). Variiert wurde das Volumen des γ -Butyrolactons. Auf diese Weise änderten sich die Konzentrationen aller Edukte, das molare Verhältnis der verschiedenen Komponenten blieb aber unverändert. Bei der gewählten Menge des (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoats sollte die Molmasse der Primärketten somit $M_n = 20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ergeben. Es wurden zwei verschiedenen Stoffmengenanteile des Vernetzers gewählt:

$x(\text{EGDMA}) = 0,04$ und $x(\text{EGDMA}) = 0,05$. Tabelle 5 und Tabelle 6 geben eine Übersicht über die verschiedenen Ansätze.

Tabelle 5 Synthese von Gelen mittels RAFT-Polymerisation.

4,6 mL (43,5 mmol) MMA, 0,34 mL (1,81 mmol) EGDMA, 0,013 g (0,078 mmol) AIBN, 0,058 g (0,235 mmol) (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat, [AIBN]:[Transferagens]:[Vinylgruppen] = 0,33:1:200, $x(\text{EGDMA}) = 0,04$, 60 °C.

	γ -Butyrolacton	Monomerkonzentration
	Volumen [mL]	(MMA + EGDMA)
RAFT G A0,04_a⁹	28,3	12,9 wt%
RAFT G A0,04_b⁹	23,6	15,1 wt%
RAFT G A0,04_c	20,0	17,3 wt%
RAFT G A0,04_d⁹	17,2	19,6 wt%

Tabelle 6 Synthese von Gelen mittels RAFT-Polymerisation.

4,5 mL (42,6 mmol) MMA, 0,42 mL (2,24 mmol) EGDMA, 0,013 g (0,078 mmol) AIBN, 0,058 g (0,235 mmol) (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat, [AIBN]:[Transferagens]:[Vinylgruppen] = 0,33:1:200, $x(\text{EGDMA}) = 0,05$, 60 °C.

	γ -Butyrolacton	Monomerkonzentration
	Volumen [mL]	(MMA + EGDMA)
RAFT G A0,05_a¹⁰	28,3	12,9 wt%
RAFT G A0,05_b¹⁰	23,6	15,1 wt%
RAFT G A0,05_c	20,0	17,3 wt%
RAFT G A0,05_d¹⁰	17,2	19,6 wt%

3.2.1.2 Konventionelle radikalische Polymerisation

Die Untersuchungen gliederten sich ebenso wie bei den RAFT-Polymerisationen in zwei Abschnitte. Zunächst wurden Gele bei einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt. In diesem Fall wurde nur der Stoffmengenanteil des Vernetzers variiert. Er lag im Bereich von $0,01 \leq x(\text{EGDMA}) \leq 0,03$. Im zweiten Abschnitt wurde dann die Monomerkonzentration bei einem konstanten Stoffmengenanteil von $x(\text{EGDMA}) = 0,01$ zwischen 12,9 wt% und 19,6 wt% verändert. Der Stoffmengenanteil wurde dabei so gewählt,

⁹ Die Ansätze RAFT G A0,04_a, RAFT G A0,04_b und RAFT G A0,04_d wurden unter Anleitung des Autors von Müller durchgeführt.

¹⁰ Die Ansätze RAFT G A0,05_a, RAFT G A0,05_b und RAFT G A0,05_d wurden unter Anleitung des Autors von Grosch durchgeführt.

dass die Gele ähnliche Vernetzungsdichten aufwiesen, wie diejenigen die mit der RAFT-Polymerisation dargestellt wurden (Abschnitt 3.2.1.1).

3.2.1.2.1 Materialien

Es wurden die gleichen Materialien wie unter 3.1.1.2.1 beschrieben verwendet. Zusätzlich wurde EGDMA (Sigma-Aldrich, 98%, 90 – 110 ppm 4-Methoxyphenol) als Vernetzer eingesetzt. Dieses wurde, wie auch das MMA, unmittelbar vor einer Umsetzung mit einem geeigneten Inhibitorremover (Sigma-Aldrich Sigma-Aldrich, für 1,4-Dihydroxybenzol und 4-Methoxyphenol) versetzt, um das 4-Methoxyphenol zu entfernen.

3.2.1.2.2 Synthese

Die Synthesen wurden auf die gleiche Weise wie die vernetzenden RAFT-Polymerisationen durchgeführt (Abschnitt 3.2.1.1.2). Es wurde lediglich kein Transferagens eingesetzt. Man beendete die Reaktionen ebenfalls nach 72 Stunden durch Entnahme der Probengefäße aus dem Trockenschrank.

Für die Untersuchungen bei einer konstanten Monomerkonzentration von 17,3 wt% wurden 20 mL γ -Butyrolacton und 0,013 g (0,078 mmol) AIBN eingesetzt. Das molare Verhältnis [AIBN]:[Vinylgruppen] betrug wie bei den entsprechenden RAFT-Polymerisationen stets 1:600. Der Stoffmengenanteil von EGDMA an der Gesamtmenge der Monomere variierte. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die Ansätze. Der Stoffmengenanteil ist wiederum der Ansatzbezeichnung zu entnehmen.

Tabelle 7 Synthese von Gelen mittels konv. radikalischer Polymerisation.
0,013 g (0,078 mmol) AIBN, [AIBN]:[Vinylgruppen] = 1:600, 17,3 wt%, 60 °C.

	Methylmethacrylat		Ethylenglykoldimethacrylat	
	Volumen [mL]	Stoffmenge [mmol]	Volumen [mL]	Stoffmenge [mmol]
Konv. G 0,01_c	4,9	46,2	0,09	0,47
Konv. G 0,02_c	4,8	45,2	0,17	0,92
Konv. G 0,03_c	4,7	44,3	0,26	1,37

Um die Konzentrationsabhängigkeit zu betrachten, wurden stets 0,013 g (0,078 mmol) AIBN, 4,9 mL (46,2 mmol) MMA und 0,09 mL (0,47 mmol) EGDMA eingesetzt. Das molare Verhältnis [AIBN]:[Vinylgruppen] war auch in diesem Fall 1:600. Die unterschiedlichen

Monomerkonzentrationen ergaben sich durch verschiedene Volumina des Lösungsmittels γ -Butyrolacton. Tabelle 8 gibt einen Überblick über die Ansätze.

Tabelle 8 Synthese von Gelen mittels konv. radikalischer Polymerisation.
4,9 mL (46,2 mmol) MMA, 0,09 mL (0,47 mmol) EGDMA, 0,013 g (0,078 mmol) AIBN,
[AIBN]:[Vinylgruppen] = 1:600, $x(\text{EGDMA}) = 0,01$, 60 °C.

	γ -Butyrolacton	Monomerkonzentration
	Volumen [mL]	(MMA + EGDMA)
Konv. G 0,01_a	28,3	12,9 wt%
Konv. G 0,01_b	23,6	15,1 wt%
Konv. G 0,01_c	20,0	17,3 wt%
Konv. G 0,01_d	17,2	19,6 wt%

3.2.2 Charakterisierungsmethoden

Nach erfolgter Umsetzung wurden die Gele zunächst aus ihren Probenbehältnissen entnommen. Dazu wurden die Kulturröhrchen bzw. das Reagenzglas zerschlagen und die Proben anschließend vorsichtig vom Glas befreit. Lediglich die Probe im NMR-Röhrchen wurde unmittelbar in der dynamischen Lichtstreuung eingesetzt.

3.2.2.1 Bestimmung des Quellverhaltens

Zur Bestimmung des Quellungsgrades wurden zunächst zwei kleine zylindrische Proben zurechtgeschnitten. Zu beachten war dabei, dass Gele aus der RAFT-Polymerisation im oberen Bereich meist eine dünne gelbe Schicht aufwiesen, während sie ansonsten rot-violett gefärbt waren. Dort schien sich das Transferagens zersetzt zu haben, worauf später noch näher eingegangen wird (Abschnitt 4.1.1). Es wurde daher stets aus dem mittleren Teil eine Probe herausgeschnitten, auch bei Gelen aus der konventionellen Polymerisation.

Die beiden aus unterschiedlichen Kulturröhrchen stammenden Proben wurden gewogen und dann zum Quellen in γ -Butyrolacton gegeben. Das Quellungsmittel wurde anschließend zumeist etwa alle fünf bis sieben Tage ausgetauscht und dabei jeweils die Masse der Proben bestimmt bis diese konstant war. Aus den Massen vor dem Quellen (Zustand der Herstellung), m_0 , und im Quellungsgleichgewicht, m_{eq} , konnte dann der relative Gleichgewichtsquellungsgrad, q_m , bestimmt werden (Gleichung (62)). Dabei wurde jeweils ein Mittelwert aus den Ergebnissen für beide Proben gebildet.

3.2.2.2 Bestimmung des Solanteils bei der RAFT-Polymerisation

Die rot-violette Färbung der Gele aus der RAFT-Polymerisation blieb wie erwartet auch nach dem Quellen erhalten, da das farbgebende Transferagens kovalent an das Polymer gebunden wird. Dennoch nahm das Quellungsmittel während des ersten Zyklus eine schwache rosa Färbung an, was sich vermutlich auf nicht an das Netzwerk angebundene Polymerketten zurückführen lässt. Dieser nur in geringer Konzentration vorliegende Solanteil konnte wie bei der Darstellung der linearen Polymere nicht in Methanol ausgefällt werden (vgl. Abschnitt 3.1.2.2). Die Menge des extrahierbaren Materials wurde aber in einigen Fällen näherungsweise spektroskopisch ermittelt, indem man die Absorption des in dem Quellungsmittel vorliegenden Transferagens bestimmte. Wie bereits erwähnt, wies dieses im Bereich von $\lambda = 430$ nm bis $\lambda = 650$ nm eine starke Absorption auf.

Zunächst wurde eine Konzentrationsreihe in γ -Butyrolacton aufgenommen. Dazu wurde wiederum das JASCO V-670 Spektrophotometer mit den gleichen Parametereinstellungen wie in Abschnitt 3.1.2.1 verwendet. Als Referenz diente erneut γ -Butyrolacton. Die Messungen erfolgten unter Basislinienkorrektur, wobei die Basislinie mit GBL in der Proben- und Referenzküvette bestimmt wurde. In Abbildung 26 ist die Absorption am Maximum der Bande bei $\lambda = 522$ nm in Abhängigkeit vom Massenanteil des Transferagens aufgetragen.

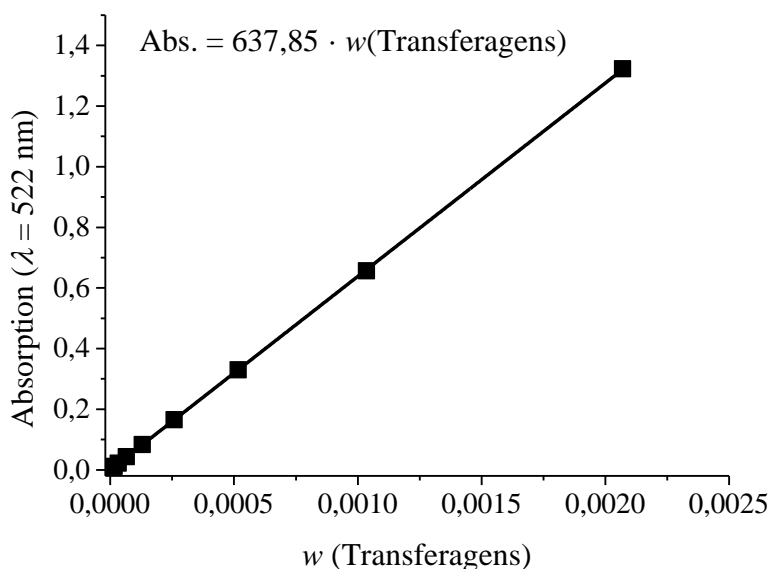


Abbildung 26 Konzentrationsabhängigkeit der Absorption des Transferagens (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat bei einer Wellenlänge von $\lambda = 522$ nm.

Mit Hilfe des in Abbildung 26 dargestellten Zusammenhangs konnte der Massenanteil im Quellungsmittel bestimmt werden. Problematisch war allerdings, dass sich die Absorption des

Transferagens nach Beginn der Reaktion leicht verschob, wie schon unter Abschnitt 3.1.2.1 erwähnt. Zudem veränderte sich die Form der Absorptionsbande etwas. Dies ist in Abbildung 27 am Beispiel des Ansatzes RAFT L A_c dargestellt (schwarzes und rotes Spektrum). Wie man dort erkennt, war nach einer Reaktionszeit von 1,63 h die Absorption am Bandenmaximum ($\lambda = 516$ nm) nun stärker als zuvor beim niedermolekularen Transferagens. Im weiteren Verlauf der Polymerisation war anschließend eine geringfügige Abnahme zu beobachten (grünes Spektrum), was auf eine teilweise Zersetzung hindeutete (siehe Kapitel 4.1.1). Zur Bestimmung des Massenanteils wurde die Absorption am jeweiligen Bandenmaximum verwendet. Der so erhaltene Anteil stellte aber nur eine Näherung dar, da die Konzentrationsreihe mit dem niedermolekularen Transferagens aufgenommen worden war.

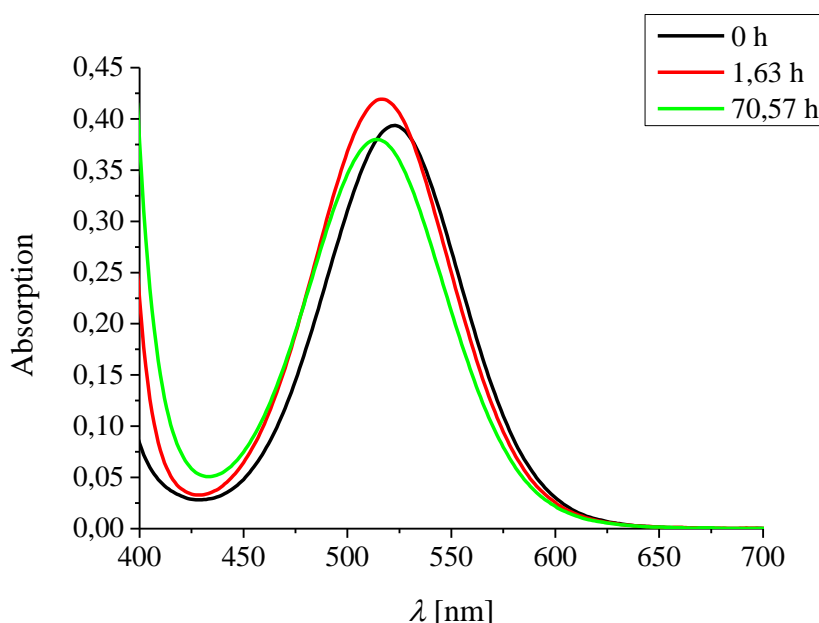


Abbildung 27 Ansatz RAFT L A_c. Absorption des (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoats nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Unter Berücksichtigung der Menge des verwendeten Quellungsmittels ließ sich nun die Masse des dort vorliegenden Transferagens bestimmen. Diese wurde mit derjenigen in dem Probenstück vor dem Aufquellen in γ -Butyrolacton verglichen. Sie ergab sich aus dem Massenanteil des Transferagens in der ursprünglichen Reaktionslösung und der Probenmasse. Das Verhältnis war dann der Anteil des extrahierbaren Transferagens. Unter der Annahme, dass die ursprünglich vorliegenden Primärketten ausschließlich vom Transferagens initiiert und alle Primärketten mit gleicher Wahrscheinlichkeit ins Netzwerk eingebaut wurden, sollte dieser dem Massenanteil des extrahierbaren polymeren Materials, also dem Solanteil,

entsprechen. Allerdings ist davon auszugehen, dass es ebenfalls Primärketten ohne Transferagens gab, da ein Teil von ihnen vom AIBN initiiert wurde und zudem Terminierungen in geringem Maße auftraten. Diese Ketten wurden durch die spektroskopische Untersuchung nicht erfasst. Weiterhin ist es möglich, dass ein Teil des eingesetzten Transferagens nicht an der Umsetzung beteiligt war (siehe Kapitel 4.1.1). Deshalb ist festzustellen, dass es unklar bleibt, ob der näherungsweise ermittelte Anteil des extrahierbaren Transferagens tatsächlich dem Solanteil entspricht. Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden für die Ansätze RAFT G A0,05_a, RAFT G A0,05_b und RAFT G A0,05_d durchgeführt.

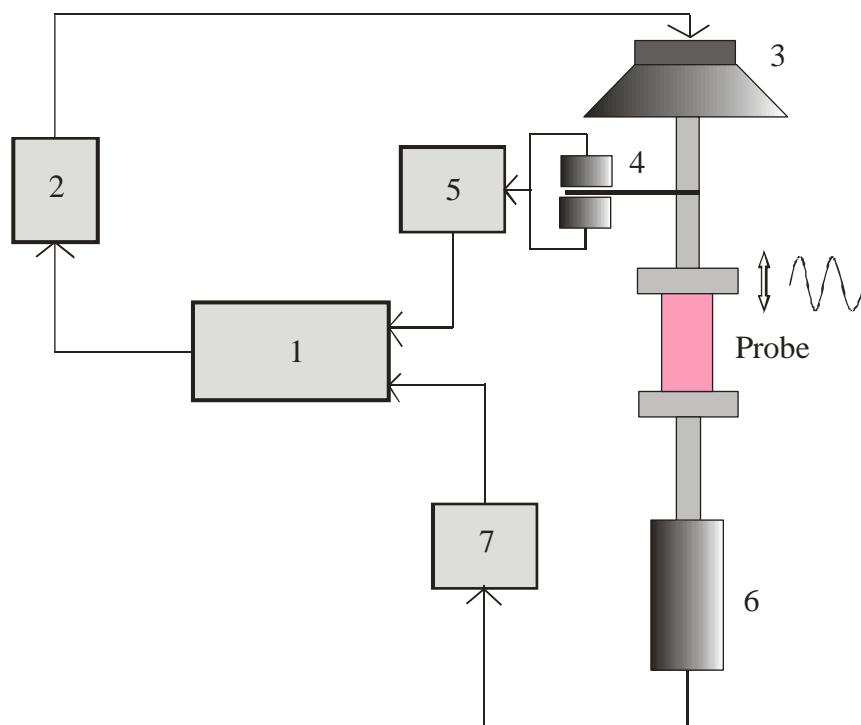
3.2.2.3 Rheologie: Bestimmung des Schubmoduls und der Netzkettendichte

Zur Bestimmung des Schubmoduls wurde zunächst eine weitere zylinderförmige Probe zurechtgeschnitten. Diese stammte aus einem dritten Kulturröhrchen. Sie musste eine zur Zylinderachse senkrechte und glatte Schnittfläche aufweisen, um eine möglichst genaue Messung zu gewährleisten. Die Gele wurden zu diesem Zweck üblicherweise in eine Metallröhre geschoben, die zwei enge Schlitze im Abstand von 15 mm aufwies. Diese ermöglichten beim Schneiden eine gerade Führung des Messers. Nach dem Zuschneiden der Probe wurden noch die Länge l_0 und der Durchmesser d_0 mit einem Messschieber ermittelt und dann der Schubmodul nach der im Folgenden beschriebenen Methode bestimmt. Anschließend wurde die Probe in γ -Butyrolacton gequollen, wobei das Quellungsmittel wiederum etwa alle fünf bis sieben Tage ausgetauscht wurde. Nach dem Erreichen des Quellungsgleichgewichts wurden erneut die Länge l_0 und der Durchmesser d_0 ermittelt und die rheologische Charakterisierung wiederholt.

Die Bestimmung des Schubmoduls erfolgte mittels uniaxialer, oszillatorischer Deformation. Das dazu verwendete Rheometer (Abbildung 28) bestand aus zwei Platten, zwischen denen die Probe mittig platziert und zunächst vorkomprimiert wurde. Zur dynamischen Deformation erzeugte ein Gain-Phase Analyzer (1) anschließend ein sinusförmiges Spannungssignal. Dieses wurde verstärkt (2) und über die Membran eines Lautsprechers (3) in eine oszillatorische Bewegung der oberen Platte transformiert. Diese war mit einem induktiven Wegaufnehmer (4) verbunden, während die untere Platte mit einem piezoelektrischen Kraftaufnehmer (6) gekoppelt war. Die Spannungssignale, welche die beiden Aufnehmer bei der dynamischen Deformation erzeugten, wurden nach ebenfalls vorhergehender Verstärkung (5, 7) wieder vom Gain-Phase Analyzer (1) ausgewertet. Dieser

gab zum einen das Amplitudenverhältnis Z des Weg- und Kraftaufnehmersignals und zum anderen den Phasenverschiebungswinkel δ aus.

Die Messungen wurden mit einer Frequenz von $f_{\text{uB}} = 1 \text{ Hz}$ und sowohl bei einer Vorkompression von 6% als auch bei einer von 10% durchgeführt. Diese bezog sich auf die ursprüngliche Länge der jeweiligen Probe. Die dynamische Deformation war verglichen mit der Vorkompression gering, sie lag im Bereich von $\pm 0,01 - 0,04 \text{ mm}$, je nach Härte des Gels. Für jede Vorkompression wurden zehn Messwerte aufgenommen, aus denen jeweils ein Schubmodul berechnet wurde. Anschließend wurde der Mittelwert gebildet. Die Raumtemperatur während der Messungen lag im Bereich von $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



- 1) 1253 Gain-Phase Analyzer (Solatron/Schlumberger)
- 2) Bipolar Operational Power Supply/Amplifier BOP 20-5M (Kepco, Inc.)
- 3) Tieftöner WS 25 E- 8 Ohm (VISATON)
- 4) induktiver Wegaufnehmer: Spulen mit Eisenplättchen
- 5) Messverstärker KWS 3082 A (Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH)
- 6) Quarz-Kraftaufnehmer Typ 9205 (Kistler Instrumente AG)
- 7) KIAG SWISS Ladungsverstärker Typ 5001 (Kistler Instrumente AG)

Abbildung 28 Schematischer Aufbau des Rheometers

Die Berechnung des Schubmoduls erfolgte auf Basis der Gummielastizitätstheorie. Zunächst gilt für den komplexen Elastizitätsmodul E^* :^[115]

$$E^*(\lambda) = \frac{F_0}{s_0} \cdot \frac{l_0}{\pi/4 \cdot d_0^2} \cdot \exp(i\delta) \quad (103)$$

l_0 und d_0 sind die Länge bzw. der Durchmesser der zylindrischen Probe im nicht-deformierten Zustand, s_0 ist die Amplitude der Verschiebung der oberen Platte und F_0 die der dazu notwendigen Kraft. Das Verhältnis dieser Amplituden und damit auch der Elastizitätsmodul hängen dabei in hohem Maße von der Vorkompression bzw. dem Verhältnis λ der Probenlängen l und l_0 im komprimierten und nicht-deformierten Zustand ab. (10% Vorkompression: $\lambda = 0,9$, 6% Vorkompression $\lambda = 0,94$). Der funktionale Zusammenhang für ein isotropes, inkompressibles Material ist bereits in Gleichung (43) beschrieben worden. Durch Einsetzen in Gleichung (103) ergibt sich:

$$G^* = \frac{F_0}{s_0} \cdot \frac{l_0}{\pi/4 \cdot d_0^2} \cdot \frac{1}{1 + 2 \cdot \lambda^{-3}} \cdot \exp(i\delta) \quad (104)$$

Auf diese Weise ist aus der uniaxialen Kompression der komplexe Schubmodul, G^* , der Probe zugänglich. Für dessen Betrag gilt:

$$|G^*| = \frac{F_0}{s_0} \cdot \frac{l_0}{\pi/4 \cdot d_0^2} \cdot \frac{1}{1 + 2 \cdot \left(l/l_0\right)^{-3}} \quad (105)$$

Der Gain-Phase Analyzer gab allerdings nicht direkt das Verhältnis F_0/s_0 , sondern nur das Amplitudenverhältnis der elektrischen Spannungssignale des Weg- und Kraftaufnehmers aus. Die Spannungsamplituden mussten deshalb noch in die Kraft bzw. in die Verschiebung der oberen Platte umgerechnet werden. Dazu waren Kalibrationen notwendig, welche vor jeder Inbetriebnahme des Rheometers durchgeführt wurden. Es wurde mit einer Mikrometerschraube zunächst die obere Platte in Schritten von 0,02 mm nach oben gedrückt. Die dabei vom induktiven Wegaufnehmer erzeugten Spannungen wurden mittels eines digitalen Multimeters (M 2031, BBC Goerz Metrawatt) aufgenommen. Ein typisches Ergebnis zeigt Abbildung 29 (a). Anschließend wurden Gewichte zwischen 2 und 100 g auf die untere Platte gelegt und die dadurch vom Quarz-Kraftaufnehmer (Typ 9205,

Kistler Instrumente AG) erzeugten Spannungen ebenfalls über das Multimeter ermittelt (Abbildung 29 (b)). Beide Kalibrationen wurden jeweils zweimal durchgeführt und die Mittelwerte der sich ergebenden Steigungen bestimmt. Der Quotient der Mittelwerte ergab den Kalibrierfaktor K .

$$K = \frac{\langle a_{WA} \rangle}{\langle a_{KA} \rangle} \quad (106)$$

Mit diesem Kalibrierfaktor lässt sich das Amplitudenverhältnis Z der Spannungssignale in das Amplitudenverhältnis von Kraft und Verschiebung F_0/s_0 umrechnen. Ausgehend von Gleichung (105) ergibt sich damit schließlich für den Betrag des komplexen Schubmoduls:

$$|G^*| = \frac{K}{Z} \cdot \frac{l_0}{\pi/4 \cdot d_0^2} \cdot \frac{1}{1 + 2 \cdot (l/l_0)^{-3}} \quad (107)$$

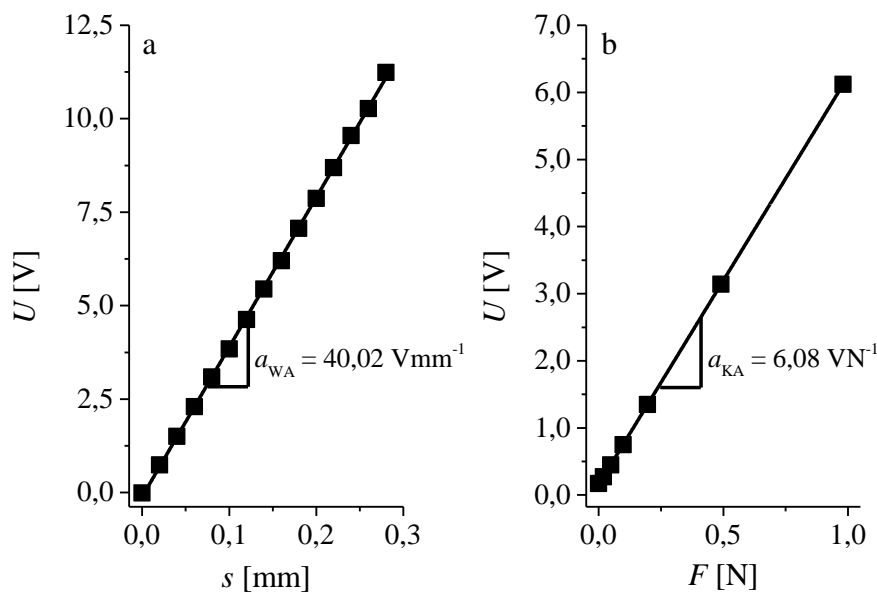


Abbildung 29 Typisches Ergebnis der Kalibration des Weg- (a) und Kraftaufnehmers (b).

Der Betrag des komplexen Moduls wurde als näherungsweise identisch mit dem Gleichgewichtsmodul G_{GI} (siehe Abschnitt 2.2.3.4) angesehen, was unter zwei Voraussetzungen zulässig ist. Zunächst muss der Phasenverschiebungswinkel δ hinreichend klein sein, sodass nach Gleichung (53) für den Speichermodul G' gilt: $|G^*| \approx G'$. Des Weiteren darf keine Frequenzabhängigkeit vorliegen, was auf chemisch vernetzte Gele

üblicherweise zutrifft. Beide Voraussetzungen lagen bei den hier betrachteten Proben vor. Die Phasenverschiebungswinkel der zehn einzelnen Messungen schwankten stets um null Grad, wobei der Betrag des Mittelwerts zumindest kleiner als drei Grad war. Zudem konnte im Bereich einer Frequenz von 1 bis 0,01 Hz keine merkliche Abnahme des Speichermoduls festgestellt werden, was für einige Proben exemplarisch überprüft wurde (siehe Abbildung 30). Im Folgenden werden die nach Gleichung (107) bei einer Frequenz von 1 Hz erhaltenen Ergebnisse deshalb als Schubmoduln G der Proben bezeichnet.

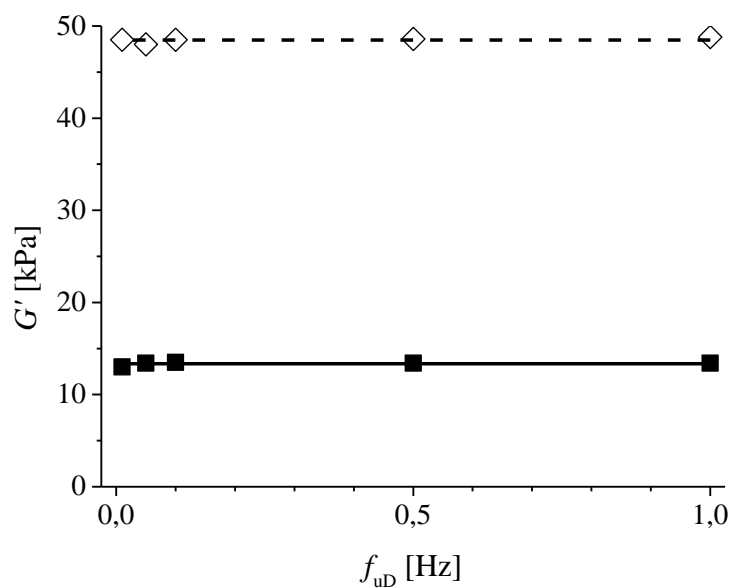


Abbildung 30 Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls G' für den Ansatz RAFT G A0,03_c (■) und den Ansatz Konv. G 0,03_c jeweils im Herstellungszustand bei einer 6%igen Vorkompression bestimmt.

Da die nach Gleichung (107) erhaltenen Schubmoduln als Gleichgewichtsmoduln aufgefasst werden konnten, war es möglich, im Herstellungszustand aus ihnen die molare Dichte der Netzketten $\bar{v}_{0,eff}$ auf Grundlage des Phantomnetzwerkmodells (Gleichungen (47) bzw. (69)) zu bestimmen. Dieses wird für gequollene Netzwerke als das geeignetste Modell betrachtet.^[115,117] Als Divinylmonomer wies das EGDMA dabei eine Funktionalität von $f = 4$ auf. Für den Korrekturfaktor $\langle R^2 \rangle_{NK} / \langle R^2 \rangle_{Ref}$ wurde ein Wert von eins angenommen. Die sich experimentell ergebende molare Dichte der Netzketten wurde mit der theoretisch zu erwartenden $\bar{v}_{0,th}$ verglichen. Diese müsste sich bei vollständigem Umsatz und Bildung eines perfekten Netzwerks ergeben. Sie konnte unter Verwendung von Gleichung (70) berechnet werden. Die Vernetzungseffizienz Ω als Verhältnis der experimentell ermittelten und

theoretisch erwarteten Netzkettendichte (Gleichung (71)) ließ dann Rückschlüsse über das Vorliegen von Defekten in der Netzwerkstruktur zu.

3.2.2.4 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamischen Lichtstreuexperimente wurden mit einem ALV/CGS-3 Kompaktgoniometer (ALV-GmbH) durchgeführt. Dieses beinhaltete einen 22 mW Helium-Neon Laser (Model 1145P, JDS Uniphase Corporation) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8$ nm, eine faseroptische Detektionseinheit mit 3-Moden-Detektion und eine ALV/HIGH QE Avalanche-Photodiode. Zudem wurde ein digitaler Korrelator des Typs ALV-5000/EPP in Kombination mit der ALV/LSE-3 Kontroll- und Steuerungselektronik eingesetzt. Zur Messung von nicht-ergodischen Medien war das Goniometer außerdem mit einer Einheit zur automatischen Rotation und Translation der Küvetten (NMR-Röhrchen) ausgestattet. Diese wurden für die Messungen in ein Toluolbad gegeben, welches einen zum Küvettenglas vergleichbaren Brechungsindex aufwies. Die Temperaturregulierung erfolgte extern durch einen JULABO F25-MH Thermostaten (JULABO GmbH).

Im Herstellungszustand wurden die Streuexperimente direkt an der im NMR-Röhrchen (NORELL 1008-UP-7, 400 MHz, $\varnothing = 10$ mm) synthetisierten Probe durchgeführt, im Quellungsgleichgewicht wurde hingegen das Gel aus dem Reagenzglas ($\varnothing = 8$ mm) verwendet. Dazu wurde zunächst aus dessen mittlerem Teil eine zylindrische Probe herausgeschnitten. Diese wurde in γ -Butyrolacton gequollen und das Quellungsmittel etwa alle fünf bis sieben Tage ausgetauscht. War das Quellungsgleichgewicht erreicht, wurde die Probe ebenfalls in ein NMR-Röhrchen, welches mit GBL gefüllt war, überführt. Letzteres war unter Verwendung eines Spritzenvorfilters (PTFE, 45 μ m) zuvor von möglichen Verunreinigungen befreit worden. Normalerweise quollen die Gele nicht so stark auf, sodass sie leicht in das Röhrchen hineingegeben werden konnten. Lediglich bei dem Ansatz RAFT G A0,02_c musste die Probe etwas zusammengedrückt werden.

Mit der Methode der dynamischen Lichtstreuung sollten die Gele hinsichtlich ihrer Homogenität charakterisiert werden. Dafür war es erforderlich den relativen Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente des Streulichts zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte dies mittels der partiell heterodyn Methode^[121,18,135,130,136], welche bereits im Abschnitt 2.2.4.3 beschrieben wurde. Sie ergab zudem den kooperativen Diffusionskoeffizienten D_{HT} . Dazu wurden bei drei verschiedenen Streuwinkeln von $\theta = 50^\circ, 90^\circ$ und 130° die Autokorrelationsfunktion $g_T^{(2)}(\tau) - 1$ sowie der zeitliche Mittelwert

der Streuintensität $\langle I(q) \rangle_T$ bei einer Temperatur von 25 °C für jeweils einhundert verschiedene, zufällig ausgewählte Probenpositionen ermittelt. Die Beobachtungszeit pro Position betrug zumeist 60 Sekunden, bei Gelen, die einen hohen Modul aufwiesen, teilweise auch 120 oder 240 Sekunden. Die Autokorrelationsfunktion wies in letzteren Fällen eine kleine Amplitude auf, sodass längere Messzeiten notwendig waren, um $g_T^{(2)}(\tau) - 1$ möglichst exakt zu bestimmen.

Die Auswertung erfolgte für die drei Winkel auf die gleiche Weise. Zunächst wurde für jede der einhundert Probenpositionen die Anfangssteigung des Logarithmus der Autokorrelationsfunktion bestimmt. Dabei wurden Korrelationszeiten bis maximal 60 ms berücksichtigt. Nach Gleichung (95) ergab sich aus diesen Steigungen dann jeweils ein scheinbarer Diffusionskoeffizient D_A , wozu es allerdings erforderlich war, den Betrag q des Streuvektors zu berechnen. Dies erfolgte unter Verwendung des Brechungsindex von γ -Butyrolacton bei 589 nm, $n_D^{25\text{ °C}} = 1,4358$, da dessen Bestimmung bei 633 nm nicht möglich war. Anschließend wurde entsprechend Gleichung (97) der Quotient $\langle I(q) \rangle_T / D_A$ gegen die zeitlich gemittelte Intensität $\langle I(q) \rangle_T$ aufgetragen. Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt konnten dann der Diffusionskoeffizient D_{HT} und die fluktuierende Komponente des Streulichts $\langle I_F(q) \rangle_T$ bestimmt werden. Der etwas zu hohe Brechungsindex übte dabei einen geringen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten aus. Allerdings sollte sich selbst bei einem Brechungsindex von $n = 1,4000$ nur ein um etwa 5% höherer Wert für D_{HT} ergeben, während $\langle I_F(q) \rangle_T$ unverändert bliebe. Eine typische Auftragung zeigt Abbildung 31, wobei nach einer Empfehlung SHIBAYAMAS die Ermittlung der Regressionsgeraden gewichtet über $1/\langle I(q) \rangle_T$ erfolgte.^[121,135]

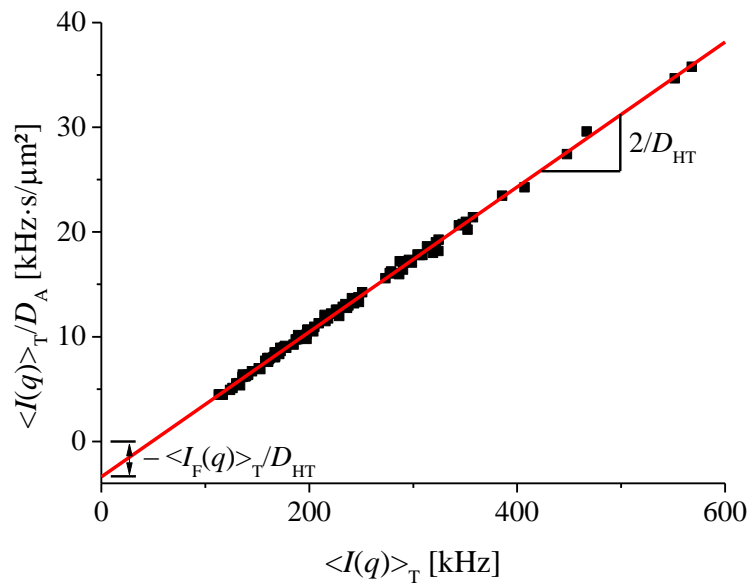


Abbildung 31 Ermittlung des Diffusionskoeffizienten, D_{HT} , und der fluktuierenden Komponente des Streulichts, $\langle I_F(q) \rangle_T$, nach der von SHIBAYAMA^[121,135] empfohlenen Methode. RAFT G A0,03_c, Herstellungszustand, $\theta = 90^\circ$.

Die Wichtung über $1/\langle I(q) \rangle_T$ war erforderlich, da gerade im Bereich hoher Intensitäten teilweise eine starke Streuung der Ordinatenwerte $\langle I(q) \rangle_T / D_A$ beobachtet wurde. Die Amplitude der Autokorrelationsfunktion war in diesen Fällen klein, was eine exakte Ermittlung der Anfangssteigung schwierig machte. Wichen die Werte zu stark von der Regressionsgeraden ab, blieben diese Positionen bei der Auswertung gänzlich unberücksichtigt und wurden nur zur Berechnung des Ensemblemittelwerts $\langle I(q) \rangle_E$ der Streuintensität verwendet.

Für eine korrekte Auswertung musste noch eine apparative Besonderheit bei der Bestimmung von $\langle I(q) \rangle_T$ berücksichtigt werden. Der einfallende Laserstrahl wurde von einem Dämpfungsregler vor dem Eintritt in die Probe unterschiedlich stark abgeschwächt. Dies war notwendig, um den Detektor vor einer zu hohen Strahlungsintensität zu schützen. Die nach dem Passieren des Dämpfungsreglers noch vorliegende Intensität wurde mit einer Monitordiode ermittelt. Das Ausmaß der Abschwächung hing davon ab, wie stark das jeweils betrachtete Teilvolumen das einfallende Licht streute. Für eine Auswertung nach der in Abbildung 31 dargestellten Methode war es nun erforderlich, sich auf eine einheitliche Intensität des einfallenden Laserstrahls zu beziehen. Dazu wurde ein Dämpfungsfaktor Θ aus dem für die jeweilige Probenposition angegebenen mittleren Wert der Monitordiode ψ bestimmt:

$$\Theta = \frac{\langle \psi \rangle}{2\,200\,000} \quad (108)$$

Der Nenner in Gleichung (108) entspricht dabei dem Wert der Monitordiode, wenn keine Abschwächung vorläge. Die tatsächlich von der Avalanche-Photodiode im zeitlichen Mittel detektierte Intensität des Streulichts $\langle I_m(q) \rangle_T$ dividierte man durch den Dämpfungsfaktor Θ , sodass sich der zur weiteren Auswertung verwendete Wert stets auf einen zuvor vom Dämpfungsregler nicht abgeschwächten Laserstrahl bezog. Außerdem wurde noch mit dem Faktor $\sin(\theta)$ multipliziert, um die bei den verschiedenen Detektionswinkeln unterschiedlich großen Streuvolumina zu berücksichtigen. Die im Diskussionsteil angegebenen Intensitäten $\langle I(q) \rangle_T$ ergaben sich zusammenfassend also nach folgender Beziehung:

$$\langle I(q) \rangle_T = \frac{\langle I_m(q) \rangle_T}{\Theta} \cdot \sin(\theta) \quad (109)$$

Unter Verwendung der sich nach Gleichung (109) ergebenden zeitlich gemittelten Intensitäten $\langle I(q) \rangle_T$ konnten nach der in Abbildung 31 dargestellten Auswertung dann verschiedene Informationen über die Struktur der Netzwerke erhalten werden. Die fluktuierende Komponente des Streulichts $\langle I_F(q) \rangle_T$ wurde entsprechend Gleichung (91) in die statische Komponente $\langle I_C(q) \rangle_E$ oder genauer in ihren Ensemblemittelwert umgerechnet. Die dafür benötigte ensemblemittlere Gesamtintensität $\langle I(q) \rangle_E$ ergab sich als Mittelwert von $\langle I(q) \rangle_T$ über alle einhundert Probenpositionen. Zudem wurde angenommen, dass die fluktuierende Komponente $\langle I_F(q) \rangle_T$ eine ergodische Größe ist, also $\langle I_F(q) \rangle_T = \langle I_F(q) \rangle_E$ gilt. Der so zugängliche relative Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente am Streulicht diente dann als Maß für die Inhomogenität der Gele. Aus dem Diffusionskoeffizienten D_{HT} wurde dagegen nach Gleichung (98) die Korrelationslänge ξ berechnet, die die Maschenweite des Netzwerks charakterisiert. Für die Viskosität des Lösungsmittels γ -Butyrolacton wurde dabei ein Wert von $\eta = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (bei 25 °C)^[158] verwendet.

Abschließend wird noch auf eine mögliche Fehlerquelle bei der Durchführung der Lichtstreuexperimente eingegangen. Der Initiator AIBN zerfällt allgemein unter Abspaltung von Stickstoff (siehe Schema 4). Bilden sich dabei in den Gelen eingeschlossene Gasblasen, können diese die Ergebnisse der Messungen beeinflussen. Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Umsetzungen wurde dies nicht beobachtet. Was allerdings im Fall der direkt im NMR-Röhrchen dargestellten Proben auftrat, waren zwischen der Gefäßwand und dem Gel eingeschlossene Blasen. Diese konnten aber zumeist durch

vorsichtiges Einstechen mit einer Kanüle entfernt werden. Dabei wurde darauf geachtet, dass im unteren Bereich der Probe, der für die Streuexperimente genutzt wurde, das Gel unbeschädigt blieb. Manchmal war danach noch ein kleines Bläschen vorhanden, welches aber die Ergebnisse nicht entscheidend beeinflusst haben sollte, da die Messungen an einhundert verschiedene Positionen innerhalb des Gels vorgenommen wurden. War eine einzelne fehlerhaft, so sollte sich dies in einer Abweichung von dem ansonsten linearen Verlauf der Auftragung $\langle I(q) \rangle_T / D_A$ gegen $\langle I(q) \rangle_T$ zeigen. Lediglich bei dem Ansatz RAFT G C0,01_c konnte eine größere Blase entlang einer Seite des NMR-Röhrchens nicht entfernt werden. In diesem Fall wurde das Probenbehältnis so positioniert, dass die Messungen an der Blase vorbei stattfanden. Die Einstellung einer neuen Probenposition erfolgte dann hauptsächlich durch eine zufällige Auf- und Abwärtsbewegung und eine nur geringfügige Rotation.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Voruntersuchungen: Lineare Polymere

Die Untersuchungen zur Synthese linearer Polymere sollten zunächst die Fragestellung klären, ob die RAFT-Polymerisationen tatsächlich kontrolliert erfolgten. Wie bereits erwähnt, waren Umsetzungen von Methylmethacrylat in Benzol unter Verwendung des (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoats bereits in der Literatur publiziert worden.^[98] Diese Reaktionen zeigten die charakteristischen Merkmale einer RDRP. Für das Lösungsmittel γ -Butyrolacton lagen indes, soweit bekannt, keine Erkenntnisse vor. Im Folgenden werden deshalb zunächst die Ergebnisse der Umsatz- und Molmassenbestimmung für die unter Abschnitt 3.1.1.1 aufgeführten RAFT-Polymerisationen diskutiert (Abschnitt 4.1.1.). Anschließend erfolgt der Vergleich mit der konventionellen radikalischen Polymerisation (Abschnitt 4.1.2).

4.1.1 RAFT-Polymerisationen: Kontrollierte Umsetzung?

Ausgangspunkt der Betrachtungen soll der Ansatz RAFT L A_c sein. Für diesen wurden die NIR-Spektren der zu verschiedenen Zeitpunkten aus dem Schlenkkolben entnommenen und mit jeweils zwei Millilitern γ -Butyrolacton verdünnten Proben bereits in Abbildung 21 dargestellt. Die sich aus diesen Spektren ergebenden Umsätze sind abhängig von der jeweiligen Reaktionsdauer in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9 Absorptionen bei $\lambda = 1621$ nm und die sich daraus ergebenden Umsätze für die zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Proben des Ansatzes RAFT L A_c. Die Massenanteile $w(\text{MMA})$ wurden unter Verwendung von Abbildung 23 ermittelt.

	Reaktionsdauer [h]	Absorption ($\lambda = 1621$ nm)	$w(\text{MMA})$	Umsatz
Probe 0	0,00	0,162	0,0569	0,000
Probe 1	1,63	0,149	0,0521	0,084
Probe 2	3,05	0,133	0,0462	0,187
Probe 3	18,75	0,044	0,0136	0,761
Probe 4	23,12	0,033	0,0095	0,832
Probe 5	26,32	0,029	0,0081	0,858
Probe 6	46,67	0,017	0,0037	0,935
Probe 7	70,57	0,013	0,0022	0,961

Es lässt sich entnehmen, dass die Umsetzung des Methylmethacrylats auch in dem Lösungsmittel γ -Butyrolacton nahezu vollständig erfolgte. Die entsprechende Umsatzentwicklung ist in Abbildung 32a noch einmal graphisch gezeigt, wobei u und t der Umsatz bzw. die Reaktionsdauer sind.

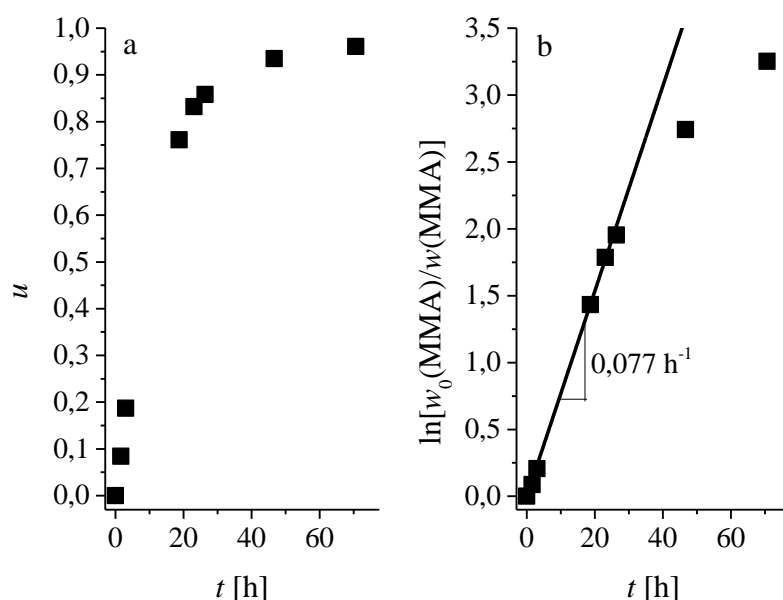


Abbildung 32 Ansatz RAFT L A_c. Dargestellt sind a) der Umsatz u und b) der Logarithmus $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ jeweils in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer t .

In Abbildung 32b ist zudem $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ als Funktion der Reaktionsdauer t aufgetragen. Wie im Abschnitt 2.1.2.5 erläutert, sollte sich bei einer RDRP im Allgemeinen

ein linearer Zusammenhang, also scheinbar eine Kinetik erster Ordnung, ergeben. Im Fall der RAFT-Polymerisation beruht dieses Verhalten auf einer stationären Radikalkonzentration, welche aus dem Gleichgewicht zwischen der Bildung und der Terminierung der aktiven Makroradikale folgt. Die Kinetik lässt sich deshalb anhand von Gleichung (6) beschreiben. Die hier betrachtete Umsetzung wies während der ersten 24 Stunden den erwarteten linearen Verlauf auf. Anschließend wurde allerdings eine zunehmende Abweichung davon festgestellt. Dies lässt sich erklären, wenn berücksichtigt wird, dass Gleichung (6) nur Gültigkeit besitzt, solange die Konzentration des Initiators näherungsweise konstant ist, was bei der hier betrachteten Polymerisation, aufgrund der langen Reaktionsdauer, nicht vorausgesetzt werden kann. Die nach einem bestimmten Zeitraum noch vorhandene Initiatormenge lässt sich nach einem einfachen Zerfallsgesetz berechnen:

$$[I] = [I]_0 \cdot \exp(-k_d \cdot t) \quad (110)$$

Zerfallskonstanten für AIBN in verschiedenen Lösungsmitteln bei 60 °C wurden bereits in Abschnitt 2.1.1.1.1 aufgeführt. Sie liegen im Bereich von $k_d = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Da die Lösungsmittelabhängigkeit gering ist, kann damit die zu einem bestimmten Zeitpunkt vorliegende Konzentration des Initiators abgeschätzt werden. Nach einem Zeitraum von 24 Stunden waren demnach noch etwa 42% der Ausgangsmenge vorhanden, nach 48 Stunden nur noch 18%. Um die Umsetzung bei längeren Reaktionszeiten zu beschreiben, sollte deshalb nicht von einer konstanten Initiatorkonzentration ausgegangen werden. Eine bessere Abschätzung ergibt sich, wenn man in die differentielle Form des Zeitgesetzes (Gleichung (5)) Gleichung (110) einsetzt und den sich ergebenden Ausdruck integriert. Es folgt:

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p \cdot \left(\frac{2 \cdot f \cdot k_d}{k_t}\right)^{1/2} \cdot [I]_0^{1/2} \cdot \frac{2}{k_d} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot k_d \cdot t\right)\right) \quad (111)$$

Das Produkt $k_p \cdot (2 \cdot f \cdot k_d / k_t)^{1/2} \cdot [I]_0^{1/2}$ entspricht dabei der Steigung des linearen Anfangsbereichs in Abbildung 32b. Durch Einsetzen dieser Steigung in Gleichung (111), ergibt sich der in Abbildung 33 als gestrichelte Linie dargestellte funktionale Zusammenhang. Er gibt den Verlauf nicht vollkommen exakt wieder, es wird aber dennoch deutlich, dass das beobachtete Verhalten mit der fortschreitenden Zersetzung des Initiators erklärbar ist. Um eine genauere Übereinstimmung zu erhalten, müsste die tatsächliche Zerfallskonstante in γ -Butyrolacton bekannt sein.

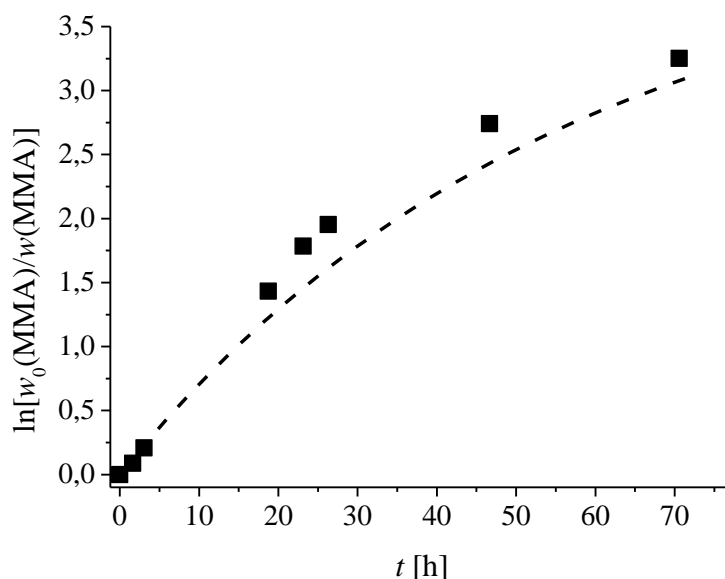


Abbildung 33 Ansatz RAFT L A_c. Aufgetragen ist der Logarithmus $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ als Funktion der Reaktionsdauer t . Die gestrichelte Kurve zeigt den sich nach Gleichung (111) ergebenden Verlauf, mit $k_d = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und der Anfangssteigung von $0,077 \text{ h}^{-1}$.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die beobachtete Kinetik den theoretischen Erwartungen entspricht. Um aber zu beurteilen, ob die Umsetzung kontrolliert erfolgte, muss außerdem die Entwicklung der Molmassenverteilung betrachtet werden. Für verschiedene Reaktionszeiten sind die Verteilungen in Abbildung 34 dargestellt. Für die erste Probe nach 1,63 Stunden liegt kein Ergebnis vor, da es nicht gelang, das Polymer auszufällen.

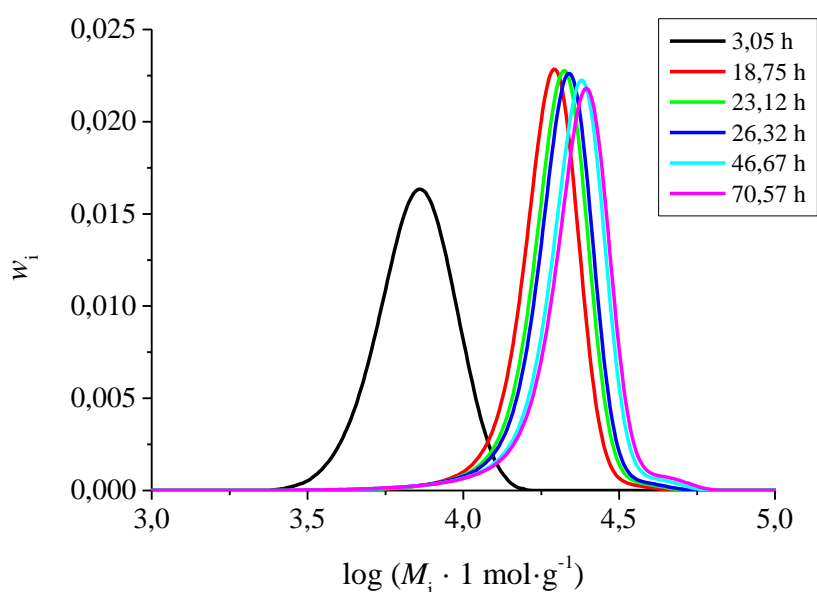


Abbildung 34 Ansatz RAFT L A_c. Molmassenverteilungen der zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Proben

Abbildung 34 gibt bereits einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer kontrollierten Umsetzung, denn die Verteilungen verschoben sich mit zunehmender Reaktionsdauer zu größeren Molmassen. Zur weiteren Diskussion sind in Tabelle 10 die Mittelwerte sowie die Polymolekularitätsindizes aufgeführt. Zudem ist die Umsatzabhängigkeit von M_n in Abbildung 35 graphisch dargestellt.

Tabelle 10 Zahlen- und Gewichtsmittelwerte der Molmassen (M_n , M_w) sowie die Polymolekularitätsindizes PDI für die Proben des Ansatzes RAFT L A_c.

	Reaktionsdauer [h]	Umsatz	M_n [g·mol ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]	PDI
Probe 1	1,63	0,084	–	–	–
Probe 2	3,05	0,187	6 700	7 300	1,08
Probe 3	18,75	0,761	18 000	19 100	1,06
Probe 4	23,12	0,832	19 100	20 400	1,07
Probe 5	26,32	0,858	19 600	21 100	1,08
Probe 6	46,67	0,935	21 200	23 100	1,09
Probe 7	70,57	0,961	21 700	23 900	1,10

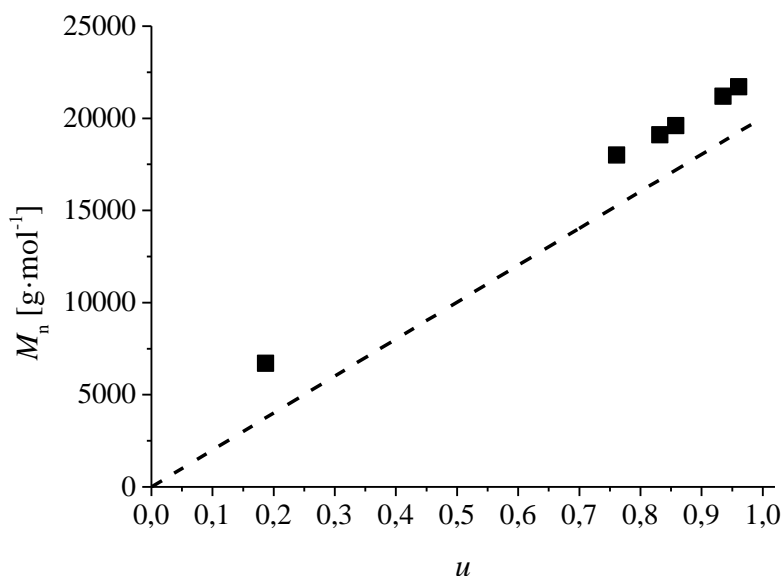


Abbildung 35 Ansatz RAFT L A_c. Abhängigkeit des Zahlenmittels M_n der Molmasse vom Umsatz u . Die gestrichelte Gerade gibt den nach Gleichung (22) erwarteten theoretischen Verlauf bei Vernachlässigung des konventionellen Initiators wieder.

Wie in Abschnitt 2.1.2.5 erläutert, steigt bei einer RDRP im Allgemeinen das Zahlenmittel der Molmasse linear mit dem Umsatz an. Entsprechend Abbildung 35 war dieses Kriterium

auch beim Ansatz RAFT L A_c erfüllt, ein eindeutiger Hinweis auf eine kontrollierte Umsetzung. Der sich nach Gleichung (22) theoretisch ergebende Zusammenhang zwischen M_n und u ist dabei als gestrichelte Gerade dargestellt. Man erkennt, dass die experimentell bestimmten Molmassen etwas größer waren als erwartet, was auf eine nicht vollständige Nutzung des Transferagens hindeutet.^[93] Dennoch ergaben sich schon bei geringen Umsätzen sehr kleine Polymolekularitätsindizes, unterhalb von 1,10 (siehe Tabelle 10), was ein weiteres Charakteristikum einer RDRP darstellt. Der anschließend beobachtete, minimale Anstieg des PDI lässt sich wohl darauf zurückführen, dass der Anteil an toten Polymerketten durch stattfindende Abbruchreaktionen kontinuierlich anstieg. Zudem wurde eine teilweise Zersetzung des Transferagens nach einer entsprechend langen Reaktionsdauer beobachtet, was möglicherweise zusätzlich zur Bildung von nicht mehr aktivierbaren Ketten führte. Da diese kein weiteres Monomer anlagern konnten, resultierte eine Verbreiterung der Molmassenverteilung.

Experimentell äußerte sich die angesprochene Zersetzung in der Abnahme der Absorptionsbande des Transferagens, wie es bereits in Abbildung 27 dargestellt wurde. Die genaue Ursache ist aber unklar. Wie CHONG et al. ausführen, können verschiedenste Prozesse zu einer Entfernung der Thiocarbonylthio-Endgruppe führen oder bewusst dafür eingesetzt werden.^[159] Eine der Möglichkeiten ist die Reaktion mit einem Oxidationsmittel. Das legt die Vermutung nahe, dass möglicherweise Luftsauerstoff, welcher bei langen Reaktionszeiten in geringem Maße in das Reaktionsgefäß eindringen konnte, verantwortlich war. Gestützt wird diese Hypothese durch die Beobachtung, dass auch bei der Darstellung der Gele in den Kultur- bzw. NMR-Röhrchen eine teilweise Zersetzung des Transferagens auftrat, sich dabei aber nur im oberen Bereich eine dünne, gelbe Schicht bildete. Dies wäre dann dadurch erklärbar, dass der Sauerstoff die unteren Schichten nicht erreichte. CHONG et al. führen ihn allerdings nicht explizit als Oxidationsmittel auf, bei dem die Zersetzung einer Thiocarbonylthio-Verbindung beobachtet wurde.^[159] Diese Fragestellung lässt sich daher nicht eindeutig beantworten. Als Ursache auszuschließen ist indes die Einwirkung von UV-Strahlung, da die spätere Darstellung der Gele im Inneren eines Trockenschanks, also im Dunkeln, erfolgte.

Damit sind die Betrachtungen zum Ansatz RAFT L A_c abgeschlossen. Es lässt sich zusammenfassend feststellen, dass die Umsetzung im Wesentlichen kontrolliert erfolgte: die Kinetik, die Umsatzentwicklung der Molmasse und die Breite der Molmassenverteilung entsprechen den Charakteristika einer RDRP. Kleinere Abweichungen sind vermutlich auf die Zersetzung des Transferagens bei langen Reaktionszeiten zurückzuführen. Im Folgenden

werden nun, beginnend mit dem Ansatz RAFT L A_c (2), die weiteren Synthesen zur Darstellung linearer Polymere betrachtet.

Der Ansatz RAFT L A_c (2) unterschied sich vom Ansatz RAFT L A_c nur dadurch, dass die Synthese in verschiedenen Kulturröhrchen und nicht direkt im Schlenkkolben durchgeführt wurde. Die Durchführung entsprach damit der Darstellung der Gele. Die erhaltenen Umsätze, mittleren Molmassen und Polymolekularitätsindizes sind in Tabelle 11 aufgeführt. In Abbildung 36 sind zudem $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer t und das Zahlenmittel der Molmasse M_n in Abhängigkeit vom Umsatz, u , dargestellt.

Tabelle 11 Umsätze, Zahlen- und Gewichtsmittelwerte der Molmassen (M_n , M_w) sowie die Polymolekularitätsindizes PDI für die Proben des Ansatzes RAFT L A_c (2).

	Reaktionsdauer [h]	Umsatz	M_n [g·mol ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]	PDI
Probe 1	1,50	0,109	–	–	–
Probe 2	3,00	0,179	–	–	–
Probe 3	20,00	0,840	18 100	19 800	1,09
Probe 4	25,00	0,885	19 400	21 300	1,10
Probe 5	48,00	0,955	22 800	26 400	1,16
Probe 6	72,00	0,974	20 400	22 900	1,12

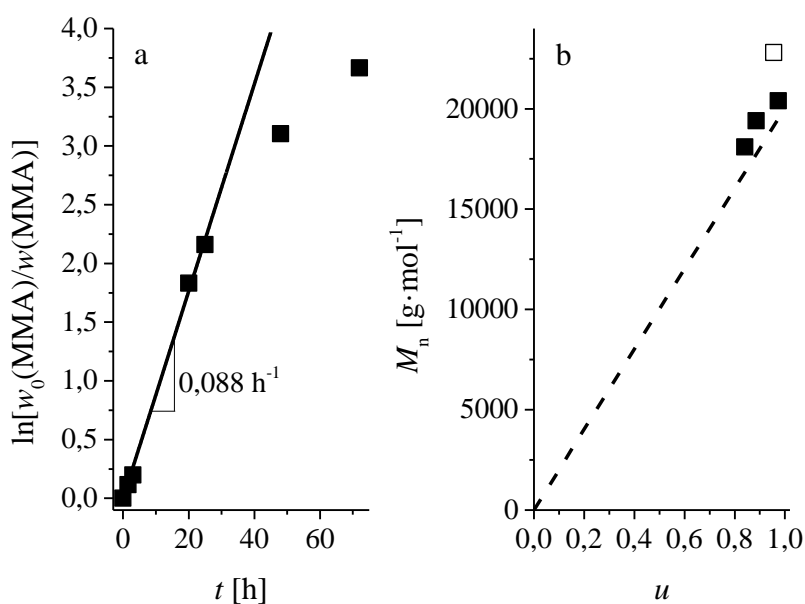


Abbildung 36 Ansatz RAFT L A_c (2). Dargestellt sind a) $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer t und b) das Zahlenmittel M_n der Molmasse in Abhängigkeit vom Umsatz u .

Es lässt sich aus Tabelle 11 zunächst entnehmen, dass nach einem Zeitraum von 72 Stunden die Umsetzung wiederum nahezu vollständig erfolgt war. Abbildung 36a macht zudem deutlich, dass innerhalb der ersten 25 Stunden erneut eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ von der Reaktionsdauer t vorlag, die Reaktion also scheinbar eine Kinetik erster Ordnung aufwies. Danach wurde wie beim Ansatz RAFT L A_c eine zunehmende Abweichung von diesem Verhalten festgestellt. Verglichen mit dem zuvor diskutierten Ansatz erfolgte die Reaktion dabei schon zu Beginn etwas schneller, was eine Gegenüberstellung der Steigungen deutlich macht (RAFT L A_c: $0,077 \text{ h}^{-1}$, RAFT L A_c (2): $0,088 \text{ h}^{-1}$). Die Ursache für diesen Unterschied lässt sich nicht mit Gewissheit klären, es sei aber darauf hingewiesen, dass diese Synthese, genau wie auch die Umsetzungen RAFT L B_c und RAFT L C_c, von einem anderen Experimentator durchgeführt wurde. Alle diese Polymerisationen erfolgten, verglichen mit dem Ansatz RAFT L A_c, mit einer zu Beginn etwas größeren Umsetzungsrate.

Um zu beurteilen, ob die Umsetzung kontrolliert erfolgte, müssen die Molmassenverteilungen, die sich abhängig vom Umsatz ergaben, betrachtet werden. In Tabelle 11 sind dazu die Polymolekularitätsindizes aufgeführt, welche die Breite der jeweiligen Verteilung widerspiegeln. Für die Proben 1 und 2 liegen diesbezüglich keine Daten vor, da es nicht gelang, das Polymer auszufällen. Ansonsten ergaben sich Werte unterhalb von 1,2, was ein typisches Charakteristikum einer RDRP ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Probe 5, verglichen mit den anderen Proben, einen etwas höheren PDI aufwies. In diesem Fall wurde eine stärkere Zersetzung des Transferagens festgestellt, welche sich in einer deutlich weniger intensiven Absorptionsbande im sichtbaren Bereich (siehe Abbildung 37) äußerte. Gleichzeitig ergaben sich größere Molmassenmittelwerte, wie Tabelle 11 und Abbildung 36b zu entnehmen ist. Dieser Einzelbefund belegt, dass die Zersetzung des Transferagens einen wesentlichen Faktor für Abweichungen vom Idealverhalten darstellt.

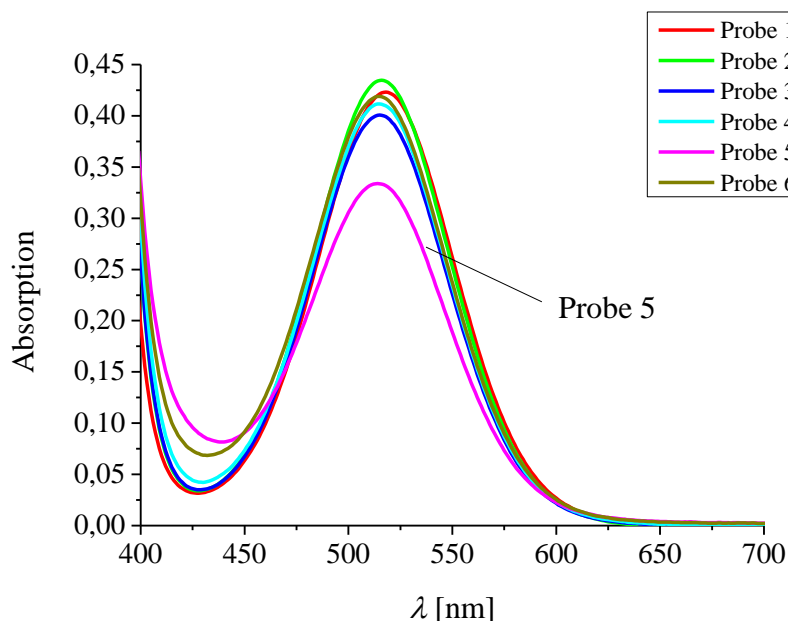


Abbildung 37 Ansatz RAFT L A_c (2). Spektren des Transferagens.

Probe 5 ist in Abbildung 36b durch ein nicht-ausgefülltes Symbol dargestellt. Die anderen Proben zeigten wie schon beim Ansatz RAFT L A_c einen kontinuierlichen Anstieg der zahlenmittleren Molmasse mit zunehmendem Umsatz. Die Abbildung macht in diesem Zusammenhang außerdem deutlich, dass die Abweichung zu dem nach Gleichung (22) prognostizierten Verhalten weniger stark ausgeprägt war als beim Ansatz RAFT L A_c.

Es lässt sich schlussfolgern, dass auch die Umsetzung RAFT L A_c (2) kontrolliert erfolgte. Die Durchführung der Synthese in den Kulturröhrchen hatte keinen maßgeblichen Einfluss auf die Ergebnisse. Daraus ist abzuleiten, dass, auch wenn die anderen Synthesen linearer Polymere in einem Schlenkkolben durchgeführt wurden, sich die gewonnen Erkenntnisse auf die Geldarstellungen übertragen lassen. Eine kontrollierte Umsetzung bei der Bildung linearer Ketten sollte auch eine kontrollierte Umsetzung bei der Bildung der Gele bedeuten.

Bisher wurden nur Synthesen betrachtet, bei denen das molare Verhältnis [Transferagens]:[MMA] = 1:200 betrug. Im Folgenden werden nun die Ansätze RAFT L B_c und RAFT L C_c untersucht, bei denen ein entsprechendes Verhältnis von 1:400 bzw. 1:600 vorlag. Die Konzentration des Monomers betrug dabei weiterhin 17,3 wt%. Zunächst wird auf die Kinetik eingegangen werden. Die Abhängigkeit des Logarithmus $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ von der Reaktionsdauer, t , ist dazu in Abbildung 38 für beide Ansätze gezeigt.

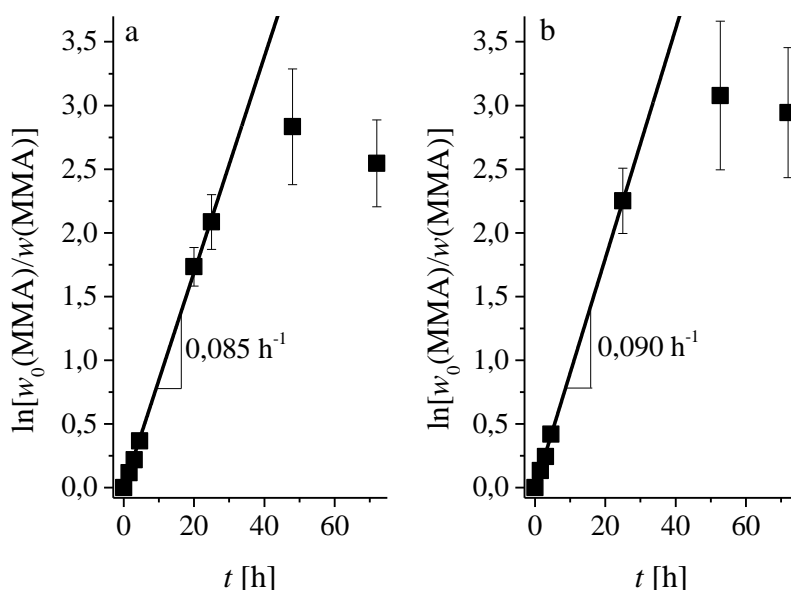


Abbildung 38 Dargestellt ist die Abhängigkeit des Logarithmus $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ von der Reaktionsdauer t für a) den Ansatz L B_c und b) den Ansatz RAFT L C_c.

Es wird deutlich, dass das kinetische Verhalten in beiden Fällen dem der Umsetzungen RAFT L A_c und RAFT L A_c (2) entsprach. Innerhalb der ersten 25 Stunden lag scheinbar eine Kinetik erster Ordnung vor, anschließend wurde eine zunehmende Abweichung vom linearen Verhalten festgestellt. Die Steigungen zu Beginn der Polymerisationen sind ähnlich derjenigen des Ansatzes RAFT L A_c (2), welcher, wie die beiden hier betrachteten Synthesen, von Halm durchgeführt wurde. Die unterschiedlichen Mengen des Transferagens hatten also offensichtlich keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies war auch zu erwarten, da das Transferagens, wie in Abschnitt 2.1.2.4 geschildert, idealerweise nicht in die Kinetik der Umsetzung eingreift. Die Radikalkonzentration wird ausschließlich durch die Radikalbildungs- und Terminierungsgeschwindigkeit bestimmt.

In Abbildung 38 gibt es noch eine Auffälligkeit. Bei beiden Ansätzen wurde am Ende der Polymerisation eine Abnahme des Logarithmus mit fortschreitendem Umsatz festgestellt. Ein solches Verhalten ist chemisch nicht möglich. Es lässt sich dadurch erklären, dass im Bereich hoher Umsätze, also niedriger Absorptionen, kleine Messungenauigkeiten zu sehr großen Abweichungen bei der Bestimmung des Logarithmus $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ führen. Deshalb sind in Abbildung 38 zusätzlich die Fehler dargestellt, welche sich ergeben, wenn man eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Absorption von $\pm 0,004$ annimmt. Auf den Umsatz wirkt sich diese Messungenauigkeit dagegen nicht so erheblich aus, wie aus Abbildung 39 hervorgeht. Es lässt sich dort vielmehr ableiten, dass nach einem Zeitraum von etwa 48 Stunden in diesen Fällen offenbar keine weitere Umsetzung mehr stattfand.

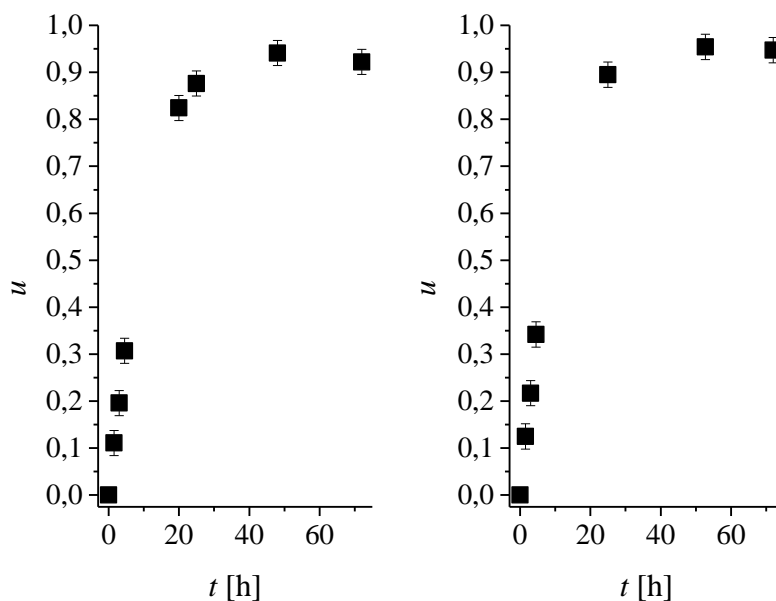


Abbildung 39 Dargestellt ist der Umsatz u in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer t für a) den Ansatz RAFT L B_c und b) den Ansatz RAFT L C_c.

Um Aussagen bezüglich des kontrollierten Kettenwachstums zu treffen, müssen noch die Molmassenverteilungen betrachtet werden. Die Mittelwerte und die Polymolekularitätsindizes sind in Tabelle 12 und Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 12 Umsätze, Zahlen- und Gewichtsmittelwerte der Molmassen (M_n , M_w) sowie die Polymolekularitätsindizes PDI für die Proben des Ansatzes RAFT L B_c.

	Reaktionsdauer [h]	Umsatz	M_n [g·mol ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]	PDI
Probe 1	1,50	0,111	–	–	–
Probe 2	3,00	0,196	11 100	12 100	1,09
Probe 3	4,50	0,307	14 100	15 400	1,09
Probe 4	20,00	0,824	30 600	36 800	1,20
Probe 5	25,00	0,876	32 600	38 900	1,20
Probe 6	48,00	0,941	31 700	41 200	1,30
Probe 7	72,00	0,922	32 500	41 300	1,27

Tabelle 13 Umsätze, Zahlen- und Gewichtsmittelwerte der Molmassen (M_n , M_w) sowie die Polymolekularitätsindizes PDI für die Proben des Ansatzes RAFT L C_c.

	Reaktionsdauer [h]	Umsatz	M_n [g·mol ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]	PDI
Probe 1	1,50	0,125	11 000	12 300	1,11
Probe 2	3,00	0,217	15 900	17 700	1,11
Probe 3	4,50	0,342	21 200	23 700	1,12
Probe 4	25,00	0,895	43 400	56 400	1,30
Probe 5	52,75	0,954	44 100	59 900	1,36
Probe 6	72,00	0,947	42 100	59 500	1,41

Anhand der Polymolekularitätsindizes ist zu erkennen, dass in beiden Fällen kontrollierte radikalische Polymerisationen vorlagen. Dennoch ergaben sich größere PDI als bei den Ansätzen RAFT L A_c und RAFT L A_c (2). Dies lässt sich auf die geringere Menge des verwendeten Transferagens zurückführen. Bei den vorherigen Umsetzungen war das molare Verhältnis [AIBN]:[Transferagens] noch 1:3, bei der Synthese RAFT L B_c dagegen 1:1,5 und bei dem Ansatz RAFT L C_c 1:1. Deshalb war der Anteil an gebildeten toten Polymerketten bei den hier betrachteten Polymerisationen deutlich größer. Außerdem wurden in nicht zu vernachlässigendem Maße kontinuierlich neue Ketten gebildet. Beides führte zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung. Zudem wurde erneut eine teilweise Zersetzung des Transferagens im Verlauf der Umsetzungen festgestellt.

Die geringere Menge des Transferagens bedingte verglichen mit den vorigen Ansätzen auch die Bildung längerer Polymerketten. Erwartet worden waren Molmassen von $M_n = 40\,000\text{ g·mol}^{-1}$ (RAFT L B_c) bzw. $M_n = 60\,000\text{ g·mol}^{-1}$ (RAFT L C_c), wenn der konventionelle Initiator vernachlässigt würde (Gleichung (22)). Die experimentell erhaltenen Mittelwerte waren jedoch kleiner. Der konventionelle Initiator AIBN muss also diesbezüglich ebenfalls berücksichtigt werden. Zur näheren Erläuterung ist die Umsatzabhängigkeit von M_n für beide Polymerisationen in Abbildung 40 dargestellt.

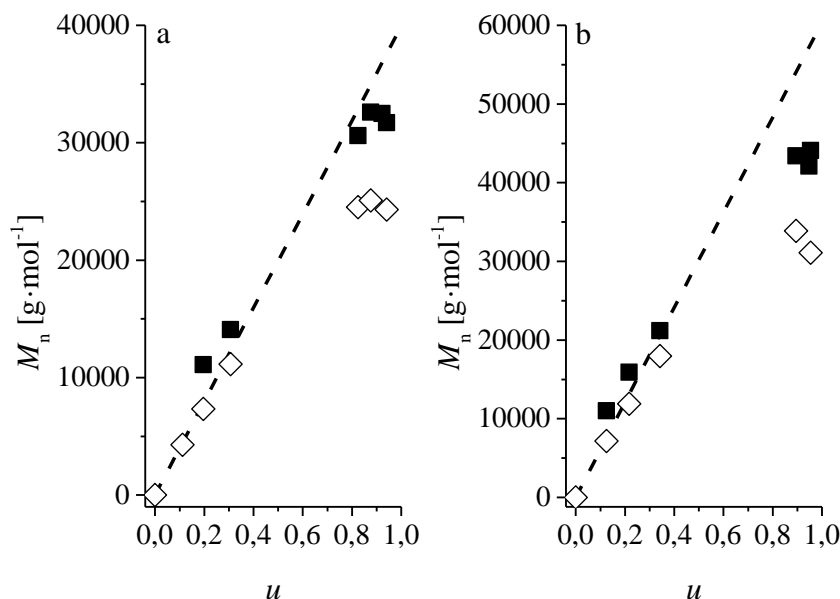


Abbildung 40 Dargestellt ist die Abhängigkeit des Zahlenmittels M_n der Molmasse vom Umsatz u für a) den Ansatz RAFT L B_c und b) den Ansatz RAFT L C_c (■). Die gestrichelte Linie ist der nach Gleichung (22) prognostizierte Verlauf. Zudem sind auch die sich nach Gleichung (21) ergebenden Molmassen aufgeführt (◇), wobei die Konstanten $d = 1,67$, $f = 0,6$ und $k_d = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ verwendet wurden.

Die gestrichelte Linien in Abbildung 40 geben die Umsatzabhängigkeiten wieder, welche sich nach Gleichung (22) ergeben würden. Im Bereich geringer Umsätze beschreiben sie die experimentell erhaltenen Ergebnisse sehr gut, bei hohen Umsätzen sind die prognostizierten zahlenmittleren Molmassen jedoch zunehmend zu groß. Das beobachtete Verhalten lässt sich dort besser anhand von Gleichung (21), also unter Berücksichtigung des AIBN-Zerfalls, erklären. Die nach dieser Gleichung für die jeweiligen Umsätze und Reaktionszeiten zu erwartenden Mittelwerte sind als nicht-gefüllte Symbole ebenfalls in Abbildung 40 dargestellt. Dabei wurden für die Zerfallskonstante der Wert $k_d = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, für die Initiatoreffizienz der Wert $f = 0,6$ ^[58] und für die Konstante d der Wert $1,67$ ^[58] verwendet. Es ist zu erkennen, dass im Bereich geringer Umsätze bis etwa $u = 0,4$ die Beziehungen (21) und (22) ähnliche Ergebnisse ergeben. Für höhere Umsätze prognostiziert Gleichung (21) allerdings kleinere Molmassen und das Erreichen eines Maximums, wonach die Kettenlängen im Mittel wieder abnehmen. Dieses Verhalten spiegeln auch die experimentellen Ergebnisse wider. Nach 25 Stunden ($u = 0,876$ bzw. $0,895$) änderte sich M_n kaum noch, obwohl bis zu einer Reaktionszeit von 48 bzw. 52,75 Stunden eine weitere Umsetzung des Monomers festgestellt wurde (vgl. Tabelle 12 und Tabelle 13). Ob tatsächlich sogar eine Abnahme von M_n vorlag, lässt sich nicht eindeutig beantworten, da die Molmassenbestimmungen fehlerbehaftet sein können. Gesichert ist, dass die erhaltenen Zahlenmittelwerte insgesamt

größer waren, als nach Gleichung (21) erwartet, was erneut auf eine nicht vollständige Nutzung des Transferagens zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse der Ansätze RAFT L B_c und RAFT L C_c zusammenfassend lässt sich feststellen, dass trotz einer geringeren Menge des Transferagens zunächst die typischen Merkmale einer RDRP erhalten wurden. Erst im Bereich hoher Umsätze wirkte sich der höhere Anteil des konventionellen Initiators AIBN deutlich auf das beobachtete Verhalten aus. Auf die mögliche Bildung homogener Gele sollte dies nach dem im Abschnitt 2.3 vorgestellten Modell einer vernetzenden RDRP aber keinen Einfluss haben. Entscheidend ist danach, dass im frühen Stadium der Umsetzung eine Mikrogelbildung unterbunden wird, also nicht zu Beginn schon Ketten mit sehr hohen Molmassen entstehen. Dies war auch bei den hier betrachteten Polymerisationen gegeben.

Abschließend wird nun noch der Einfluss einer geringeren Monomerkonzentration auf die RAFT-Polymerisation untersucht. Wie in Abschnitt 3.1.1.1.2 geschildert, wurde die geringere Konzentration dadurch erhalten, dass eine größere Menge des Lösungsmittels verwendet wurde. Die Konzentrationen aller beteiligten Stoffe änderten sich somit, das molare Verhältnis $[AIBN]:[Transferagens]:[MMA]$ wurde jedoch nicht beeinflusst. Beim Ansatz RAFT L A_a betrug die Monomerkonzentration nun 12,9 wt% statt bisher 17,3 wt%. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 und in Abbildung 41 aufgeführt.

Tabelle 14 Umsätze, Zahlen- und Gewichtsmittelwerte der Molmassen (M_n , M_w) sowie die Polymolekularitätsindizes PDI für die Proben des Ansatzes RAFT L A_a.

	Reaktionsdauer [h]	Umsatz	M_n [g·mol ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]	PDI
Probe 1	1,53	0,101	–	–	–
Probe 2	2,90	0,176	–	–	–
Probe 3	3,95	0,220	–	–	–
Probe 4	20,78	0,755	18 700	21 500	1,15
Probe 5	25,82	0,805	19 700	23 000	1,17
Probe 6	47,65	0,893	21 100	25 200	1,20
Probe 7	52,02	0,893	21 000	25 000	1,19
Probe 8	71,85	0,887	20 800	24 400	1,18

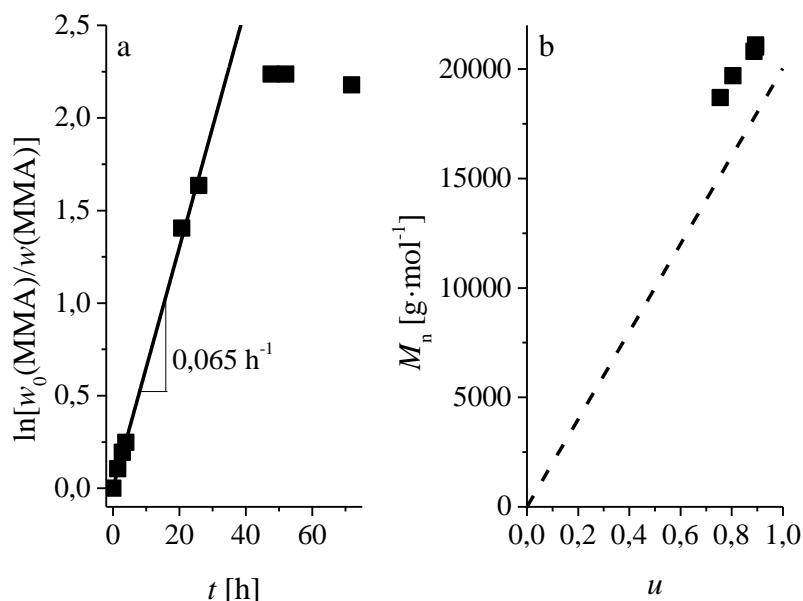


Abbildung 41 Ansatz RAFT L A_a. Dargestellt sind a) $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer t und b) das Zahlenmittel M_n der Molmasse in Abhängigkeit vom Umsatz u . Die gestrichelte Linie in b stellt den nach Gleichung (22) zu erwartenden Verlauf dar, wenn der Zerfall des AIBN vernachlässigt wird.

Abbildung 41a ist zu entnehmen, dass das kinetische Verhalten dem der bisher besprochenen Ansätze entsprach. Innerhalb der ersten 26 Stunden stieg $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ linear mit der Reaktionszeit an, danach wurde der Anstieg zunehmend kleiner, was erneut auf eine Abnahme der Radikalkonzentration hindeutet. Nach 48 Stunden schien überhaupt keine Reaktion mehr zu erfolgen. Der Umsatz betrug dann insgesamt etwa 89% (siehe Tabelle 14), war also geringfügig kleiner als bei den anderen RAFT-Polymerisationen. Verglichen mit diesen erfolgte die Reaktion außerdem bereits zu Beginn der Umsetzung langsamer, was sich aus der kleineren Anfangssteigung von $0,065 \text{ h}^{-1}$ ergibt und entsprechend Gleichung (6) auf die geringere Initiatorkonzentration zurückzuführen ist (vgl. RAFT L A_c: $0,077 \text{ h}^{-1}$, RAFT L A_c (2): $0,088 \text{ h}^{-1}$, RAFT L B_c: $0,085 \text{ h}^{-1}$ und RAFT L C_c: $0,090 \text{ h}^{-1}$). Unabhängig davon ergaben sich Polymolekularitätsindizes, welche deutlich kleiner als 1,5 waren (Tabelle 14). Weiterhin stieg das Zahlenmittel der Molmasse linear mit dem Umsatz (Abbildung 41b) an, wobei die experimentellen Werte wiederum größer waren als die theoretisch erwarteten. Es kann somit gefolgert werden, dass auch bei der geringsten Monomerkonzentration, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, die Polymerisation die charakteristischen Merkmale einer RDRP aufwies.

Damit sind die Betrachtungen zu den nicht-vernetzenden RAFT-Polymerisationen abgeschlossen. Es lässt sich zusammenfassend feststellen, dass alle hier besprochenen

Reaktionen die charakteristischen Merkmale einer RDRP aufwiesen, also kontrolliert verliefen. Insbesondere waren die Polymolekularitätsindizes stets kleiner als 1,5 und die Zahlenmittel der Molmasse stiegen linear mit dem Umsatz an. Abweichungen davon, im Bereich hoher Umsätze, ergaben sich lediglich, wenn die Menge des Transferagens herabgesetzt wurde (Ansätze RAFT L B_c und RAFT L C_c), da der Einfluss des konventionellen Initiators AIBN dann größer war. Es sollte jedoch in allen Fällen die Bildung homogener Netzwerke nach dem im Abschnitt 2.3 beschriebenen Modell möglich sein. Die nicht vollständige Nutzung des Transferagens und dessen teilweise Zersetzung dürften sich diesbezüglich nicht auswirken. Ersteres bedingt lediglich die Bildung geringfügig längerer Primärketten, letzteres wurde bei den noch zu diskutierenden Netzwerksynthesen vor allem im oberen Bereich der Gele beobachtet, der für die Untersuchungen nicht verwendet wurde. Wichtig war indes, dass die Umsetzungen nahezu vollständig erfolgten, sich also Umsätze deutlich über 90% ergaben. Lediglich beim Ansatz RAFT L A_a betrug der Umsatz nur ca. 89%, war damit aber immer noch hoch.

Polymerisationen mit Monomerkonzentrationen von 15,1 wt% und 19,6 wt% wurden nicht näher betrachtet. Da sich diese Konzentrationen aber nicht deutlich von den hier untersuchten unterschieden, sollte sich auch in diesen Fällen, zumindest bei einem molaren Verhältnis [AIBN]:[Transferagens] von 1:200, ebenfalls ein kontrolliertes Kettenwachstum ergeben.

4.1.2 Vergleich mit der konventionellen Polymerisation

Um den Einfluss des Transferagens auf die Umsetzung noch deutlicher herauszustellen, wird im Folgenden die konventionelle radikalische Polymerisation Konv. L_c betrachtet. Sie wird mit den RAFT-Polymerisationen verglichen, die ebenfalls mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% durchgeführt wurden.

Zur weiteren Diskussion sind in Tabelle 15 zunächst die Umsätze, die Molmassenmittelwerte und die Polymolekularitätsindizes zu verschiedenen Zeitpunkten aufgeführt. Weiterhin zeigt Abbildung 42 die Abhängigkeit des Logarithmus $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ von der Reaktionsdauer t und die Entwicklung des Zahlenmittels M_n der Molmasse mit dem Umsatz u . Wie in Abschnitt 3.1.2.2 erläutert, wurden diese auf Basis einer Polystyrolkalibrierung ermittelt. Die sich daraus ergebenden Fehler sollten jedoch für die folgenden Betrachtungen unerheblich sein. Zudem sei darauf hingewiesen, dass nur innerhalb der ersten 20 Stunden Daten aufgenommen werden konnten, da die

Reaktionslösung anschließend so viskos war, dass ein genaues Abmessen des entnommenen Volumens nicht möglich war.

Tabelle 15 Umsätze, Zahlen- und Gewichtsmittelwerte der Molmassen (M_n , M_w) sowie die Polymolekularitätsindizes PDI für die Proben des Ansatzes Konv. L_c.

	Reaktionsdauer [h]	Umsatz	M_n [g·mol ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]	PDI
Probe 1	1,22	0,142	203 700	397 600	1,95
Probe 2	2,18	0,232	206 500	383 000	1,85
Probe 3	3,27	0,316	188 500	365 700	1,94
Probe 4	19,97	0,871	108 200	253 600	2,34

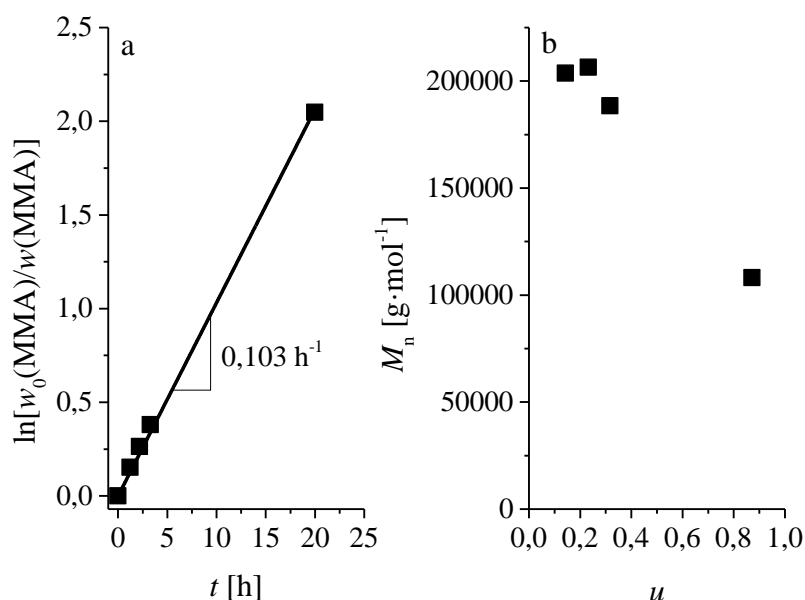


Abbildung 42 Ansatz Konv. L_c. Dargestellt sind a) $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer t und b) das Zahlenmittel M_n der Molmasse in Abhängigkeit vom Umsatz u .

Zuerst wird die Kinetik betrachtet (Abbildung 42a). Es ist zu erkennen, dass sich wie bei den RAFT-Polymerisationen innerhalb der ersten 20 Stunden eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus $\ln[w_0(\text{MMA})/w(\text{MMA})]$ von der Reaktionsdauer t ergab, also scheinbar eine Kinetik erster Ordnung vorlag. Allerdings war die ermittelte Steigung mit $0,103 \text{ h}^{-1}$ größer als bei den zuvor diskutierten Reaktionen (RAFT L A_c: $0,077 \text{ h}^{-1}$, RAFT L A_c (2): $0,088 \text{ h}^{-1}$, RAFT L B_c: $0,085 \text{ h}^{-1}$ und RAFT L C_c: $0,090 \text{ h}^{-1}$). Das RAFT-Agens übte dementsprechend einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umsetzung aus, auch wenn zuvor keine Abhängigkeit von der Transferagensmenge festgestellt wurde.

Ein solcher Retardierungseffekt wird bei RAFT-Polymerisationen mit Dithiobenzoaten häufiger beobachtet.^[93] Er wird zumeist auf eine hohe Stabilität des intermediär durch die Addition an das Transferagens gebildeten Radikals zurückgeführt. Diese folgt aus der Existenz von zahlreichen mesomeren Grenzstrukturen aufgrund der Delokalisation des ungepaarten Elektrons über den Phenylring. Als Folge dessen können eine langsame Fragmentierung und Nebenreaktionen des intermediären Radikals auftreten.^[160] Allerdings wird eine solche Retardierung zwar mit Acrylaten beobachtet, mit Ausnahme des Cumyldithiobenzoats aber nicht mit Methacrylaten, wie unter anderem GAO et al.^[161] für das 2-Cyanoprop-2-ylthiobenzoat zeigten. SIDORUK et al. führen dies hauptsächlich auf eine kleinere Geschwindigkeitskonstante für die Addition der Methacrylate an das Transferagens zurück, während sich die Fragmentierungsrate nicht wesentlich von der bei der Acrylatumsetzung unterscheidet.^[160] Dies bedingt eine geringere Konzentration der intermediär gebildeten Radikale. Diese Untersuchungen bezogen sich allerdings auf Transferagenzien, die in *para*-Position nicht substituiert waren. Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Agens wies dagegen einen Cyano-Substituenten in *para*-Position auf. Wie im Abschnitt 2.1.2.4 erläutert, erhöht dieser elektronenziehende Substituent die Additionsrate an das Dithiobenzoat und könnte somit der Grund für die beobachtete Retardierung sein. Indes sollten Nebenreaktionen des intermediär gebildeten Radikals, in Form von Terminierungen mit wachsenden Ketten, weniger relevant sein. Bei Umsetzungen von Methacrylaten finden diese Reaktionen aus sterischen Gründen vorwiegend an der *para*-Position des Phenylrings und nicht an dem Kohlenstoffatom der Dithioestergruppe statt.^[160]

Hinsichtlich der Kinetik zeigte die konventionelle radikalische Polymerisation Konv. L_c das gleiche Verhalten wie die RAFT-Polymerisationen, abgesehen von der Retardierung, die bei letzteren auftrat. Bezüglich der Molmassenverteilungen ergaben sich jedoch deutliche Unterschiede. So ist bei einer Betrachtung der in Tabelle 15 aufgeführten Zahlenmittel M_n der Molmasse zunächst auffällig, dass diese verglichen mit den RAFT-Polymerisationen deutlich größer waren. Zudem lagen zu Beginn der Umsetzung die längsten Ketten vor, anschließend wurde eine Abnahme sowohl des Zahlen- als auch des Gewichtsmittels M_w beobachtet. Graphisch ist dies für M_n in Abbildung 42b gezeigt. Dieses Verhalten ist typisch für konventionelle radikalische Polymerisationen (siehe Kapitel 2.1.1.3 und Abbildung 8). Es unterscheidet sich grundlegend von dem einer RDRP, bei welcher das Zahlenmittel M_n üblicherweise linear mit dem Umsatz u ansteigt. Daneben wurden auch bezüglich der Breite der Molmassenverteilungen andere Ergebnisse erhalten. Die Polymolekularitätsindizes wiesen nun Werte deutlich oberhalb von 1,5 auf (Tabelle 15), während sie zuvor stets kleiner waren.

Die beschriebenen Unterschiede verdeutlichen die Wirksamkeit des Transferagens hinsichtlich der Kontrolle des Kettenwachstums. In Hinblick auf die Gelsynthesen sollten sich daher ebenfalls unterschiedliche Eigenschaften ergeben, wenn die Synthesen mit oder ohne Transferagens durchgeführt werden.

4.2 Polymergele

Die Voruntersuchungen zu den Synthesen linearer Ketten zeigten, dass die Verwendung des Transferagens (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat auch in dem Lösungsmittel γ -Butyrolacton und bei den hier betrachteten Monomerkonzentrationen zu einem kontrollierten Kettenwachstum führt. Nach dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Modell sollten vernetzende Polymerisationen unter Verwendung dieses Transferagens daher deutlich homogenere Netzwerke ergeben. Diese Hypothese wird im Folgenden überprüft.

Zunächst werden Gele betrachtet, die unter Verwendung einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt wurden (Abschnitt 4.2.1). Diese werden sowohl hinsichtlich des Vorliegens von Netzwerkdefekten als auch hinsichtlich räumlicher Inhomogenitäten charakterisiert. Dabei werden der Einfluss der Vernetzer- und Transferagensmenge betrachtet und die beiden Polymerisationsmechanismen miteinander verglichen. Der Einfluss der Monomerkonzentration wird anschließend separat in Abschnitt 4.2.2 diskutiert.

4.2.1 Synthesen mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt%

4.2.1.1 Netzwerkdefekte

Informationen zu Netzwerkdefekten sind aus der Bestimmung des Schubmoduls zugänglich (siehe Kapitel 2.2.4.2). Als Ausgangspunkt für die nachfolgenden Betrachtungen dient deshalb das rheologische Verhalten der Gele.

Zunächst wird der Einfluss der Vorkompression untersucht. Wie in Abschnitt 3.2.2.3 erläutert, erfolgte die rheologische Charakterisierung der Proben mit zwei unterschiedlichen Vorkompressionen von 6% und 10%. Für beide Fälle sind die im Herstellungszustand erhaltenen Moduln G_0 in Tabelle 16 aufgeführt. Sie ergaben sich nach Gleichung (107) auf Basis der Gummielastizitätstheorie (Abschnitt 2.2.3).

Tabelle 16 Schubmoduln im Herstellungszustand, ermittelt bei einer Vorkompression der Proben von 6% und 10% für Gele, die mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt wurden. Die für die weiteren Betrachtungen verwendeten Werte sind fett hervorgehoben.

	$G_0(6\%)$ [kPa]	$G_0(10\%)$ [kPa]
RAFT G A0,02_c	3,5	3,8
RAFT G A0,03_c	12,9	12,9
RAFT G A0,04_c	18,3	18,0
RAFT G A0,05_c	26,3	26,6
RAFT G A0,06_c	37,8	37,6
RAFT G B0,02_c	10,8	12,1
RAFT G B0,03_c	28,2	28,7
RAFT G B0,04_c	40,3	40,3
RAFT G C0,01_c	10,6	10,3
RAFT G C0,02_c	20,7	23,3
RAFT G C0,03_c	36,0	36,7
Konv. G 0,01_c	18,2	18,1
Konv. G 0,02_c	33,0	32,3
Konv. G 0,03_c	48,8	49,7

Es ist zu erkennen, dass im Allgemeinen, unabhängig von der Vorkompression, nahezu die gleichen Ergebnisse erhalten wurden. Daraus lässt sich eine für die weitere Diskussion wichtige Schlussfolgerung ziehen: Die Deformation der Netzwerke war hinreichend gering, so dass die Gummielastizitätstheorie anwendbar war. Diese geht von idealen Ketten aus, bei denen die Kraft, die zur Deformation benötigt wird, durch das HOOKE'sche Gesetz ausgedrückt werden kann (Gleichung (27)). Bei einer zu starken Deformation würden sich Abweichungen von diesem Verhalten ergeben, Gleichung (107) führte dann je nach Vorkompression zu deutlich unterschiedlichen Ergebnissen, wäre also nicht anwendbar.

Für die weiteren Betrachtungen werden die bei 6%iger Vorkompression erhaltenen Moduln verwendet. Die einzige Ausnahme ist der Ansatz RAFT G B0,02_c. Bei diesem differierten die beiden Werte deutlich, der Modul bei 10%iger Vorkompression war um mehr als 10% größer. Noch signifikanter war der Unterschied im Quellungsgleichgewicht. Die Ursache ist in der Präparation der Probe zu sehen: es war nicht gelungen sie vollkommen glatt und gerade zuzuschneiden, wodurch bei einer Vorkompression von nur 6% kein vollständiger Kontakt zur oberen Platte gegeben war. Dies bedingte einen zu geringen Messwert. Beim

Ansatz RAFT G C0,02_c unterschieden sich die Moduln zwar in ähnlicher Weise, die Ursache lässt sich hier aber nicht eindeutig klären. Die Probe war ausreichend gut präpariert worden, zudem wurde nur im Herstellungszustand eine Abweichung festgestellt, nicht im Quellungsgleichgewicht.

In Tabelle 16 sind die im Folgenden verwendeten Schubmoduln fett hervorgehoben. Für die weitere Diskussion sind sie in Abbildung 43 in Abhängigkeit von $x(\text{EGDMA})$, dem eingesetzten Stoffmengenanteil des Vernetzers an der Gesamtmenge der Monomere, dargestellt.

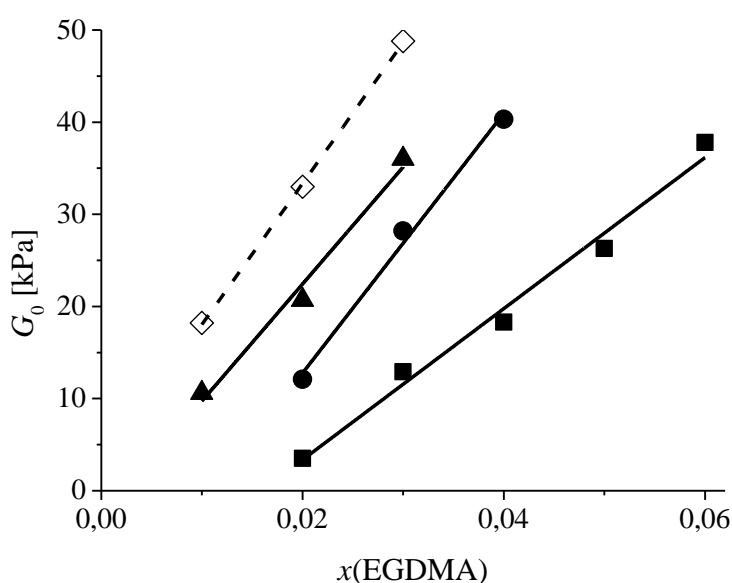


Abbildung 43 Schubmoduln G_0 im Herstellungszustand in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil $x(\text{EGDMA})$ des Vernetzers für Gele, die mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt wurden. Das molare Verhältnis des Transferagens und der Vinylgruppen betrug 1:200 (RAFT G A_c) (\blacksquare), 1:400 (RAFT G B_c) (\bullet), 1:600 (RAFT G C_c) (\blacktriangle). Dargestellt sind zudem die Ergebnisse der konventionellen Polymerisation (\diamond). Die eingezeichneten Regressionsgeraden sollen zur einfacheren Zuordnung lediglich den tendenziellen Verlauf der Datenpunkte wiedergeben. Ob tatsächlich ein linearer Zusammenhang vorliegt, lässt sich aufgrund der geringen Menge an Daten nicht eindeutig klären.

Es wird aus Abbildung 43 zunächst deutlich, dass bei gleicher Transferagensmenge die Schubmoduln mit dem molaren Anteil des Vernetzers anstiegen. Dieses Verhalten war zu erwarten, da umso mehr Netzketten gebildet werden können, je mehr Vernetzermoleküle vorliegen. Bemerkenswert ist aber die beobachtete Abhängigkeit der Moduln von der Menge des eingesetzten Transferagens. Nahm diese bei gleicher Vernetzermenge zu, so wies das gebildete Netzwerk einen kleineren Modul auf, es wurden also weniger elastisch wirksame Netzketten gebildet. Das erscheint zunächst überraschend, da nach dem in Abschnitt 2.3

beschriebenen Modell zu erwarten wäre, dass bei einer RAFT-Polymerisation intramolekulare Cyclisierungen in geringerem Maße auftreten. Es sollten daher weniger lose Schleifen und mehr elastisch wirksame Netzketten im Gel vorliegen. Die Beobachtung steht jedoch im Einklang mit anderen in der Literatur publizierten Arbeiten.^[15,125,146]

Um detailliertere Aussagen bezüglich möglicher Netzwerkdefekte treffen zu können, ist es sinnvoll, im Weiteren die experimentell erhaltenen Ergebnisse mit den theoretisch erwarteten zu vergleichen. Dazu sind in Tabelle 17 die molare Dichte der Netzketten $\bar{v}_{0,\text{eff}}$, die theoretisch erwartete molare Dichte $\bar{v}_{0,\text{th}}$ und die Vernetzungseffizienz Ω aufgeführt. $\bar{v}_{0,\text{eff}}$ ergab sich dabei nach dem Phantomnetzwerkmodell entsprechend Gleichung (69) aus G_0 . $\bar{v}_{0,\text{th}}$ und Ω wurden nach den Beziehungen (70) und (71) berechnet.

Tabelle 17 Schubmoduln im Herstellungszustand, die sich daraus nach dem Phantomnetzwerkmodell ergebenden molaren Dichten der Netzketten $\bar{v}_{0,\text{eff}}$, die theoretisch erwarteten molaren Dichten $\bar{v}_{0,\text{th}}$ und die Vernetzungseffizienz Ω für Gele, die mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt wurden.

	G_0 [kPa]	$\bar{v}_{0,\text{eff}}$ [mol·m ⁻³]	$\bar{v}_{0,\text{th}}$ [mol·m ⁻³]	Ω
RAFT G A0,02_c	3,5	2,8	74,0	0,038
RAFT G A0,03_c	12,9	10,5	110,0	0,096
RAFT G A0,04_c	18,3	14,7	145,2	0,102
RAFT G A0,05_c	26,3	21,5	179,8	0,119
RAFT G A0,06_c	37,8	30,6	213,8	0,143
RAFT G B0,02_c	12,1	9,9	74,0	0,133
RAFT G B0,03_c	28,2	22,7	110,0	0,206
RAFT G B0,04_c	40,3	32,9	145,2	0,226
RAFT G C0,01_c	10,6	8,6	37,2	0,232
RAFT G C0,02_c	20,7	16,8	74,0	0,228
RAFT G C0,03_c	36,0	29,1	110,0	0,264
Konv. G 0,01_c	18,2	14,6	37,2	0,393
Konv. G 0,02_c	33,0	26,7	74,0	0,360
Konv. G 0,03_c	48,8	39,6	110,0	0,360

Aus Tabelle 17 geht hervor, dass sich bei allen Ansätzen eine Vernetzungseffizienz deutlich unterhalb von $\Omega = 1$ ergaben. Nach den Ausführungen in Kapitel 2.2.4.2 weist dies auf das Vorliegen von losen Schleifen und Kettenenden sowie möglicherweise auf einen

erheblichen Solanteil und eine unvollständige Umsetzung des Vernetzers EGDMA hin. Der Einfluss des Transferagens lässt sich dabei in Abbildung 44 noch deutlicher erkennen.

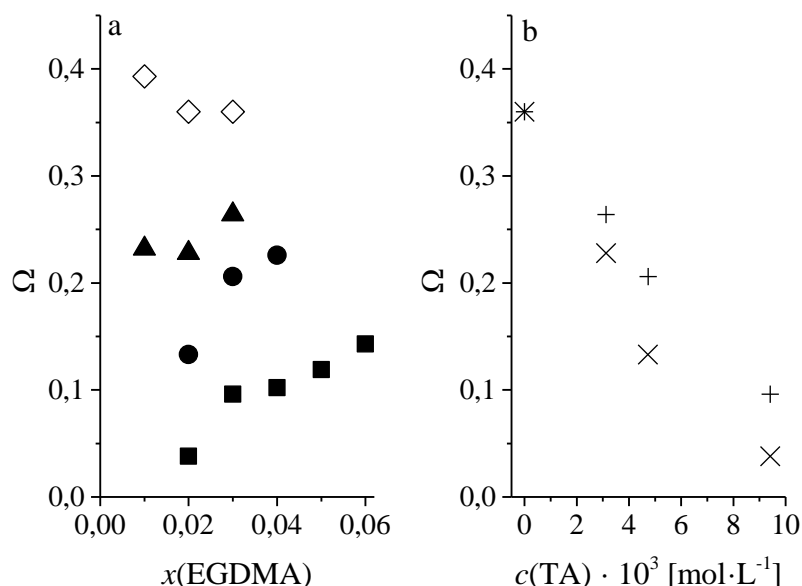


Abbildung 44 Ansätze mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt%. Dargestellt sind die Vernetzungseffizienz Ω in Abhängigkeit von a) dem molaren Anteil $x(\text{EGDMA})$ des Vernetzers und b) der Transferagenskonzentration $c(\text{TA})$. Das molare Verhältnis des Transferagens und der Vinylgruppen betrug in (a) 1:200 (RAFT G A_c) (\blacksquare), 1:400 (RAFT G B_c) (\bullet), 1:600 (RAFT G C_c) (\blacktriangle). Dargestellt sind zudem die Ergebnisse der konventionellen Polymerisation (\diamond). In (b) war $x(\text{EGDMA}) = 0,02$ (\times) und $x(\text{EGDMA}) = 0,03$ ($+$).

Abbildung 44a zeigt, dass im Allgemeinen bei den RAFT-Polymerisationen die Vernetzungseffizienz mit zunehmenden Stoffmengenanteil des Vernetzers etwas anstieg, während dies bei den konventionellen Polymerisationen nicht beobachtet wurde. Weiterhin wird deutlich, dass bei einem konstanten Stoffmengenanteil des EGDMA ein Anstieg der Transferagenskonzentration $c(\text{TA})$ zu einer Abnahme der Vernetzungseffizienz führte. Dies ist für zwei verschiedenen Stoffmengenanteile auch in Abbildung 44b dargestellt. Bei den konventionellen Polymerisationen wies die Vernetzungseffizienz dementsprechend die größten Werte auf. Es scheint daher, dass alle Gele eine erhebliche Anzahl an Defekten enthielten, die mittels einer RAFT-Polymerisation dargestellten Proben aber deutlich mehr als die konventionell hergestellten. Der Unterschied war umso ausgeprägter, je kleiner der zur Synthese verwendete Stoffmengenanteil des Vernetzers war.

Die Ursachen für die beschriebenen Beobachtungen werden im Folgenden diskutiert. Zuvor sei aber noch darauf hingewiesen, dass das Quellverhalten der Proben und die mittels der dynamischen Lichtstreuung bestimmte Korrelationslänge ζ die rheologischen Ergebnisse

bestätigten. Der über die Massen definierte relative Gleichgewichtsquellungsgrad q_m ist zusammen mit der molaren Dichte der Netzketten in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18 Gegenüberstellung der molaren Dichte $\bar{v}_{0,\text{eff}}$ der Netzketten im Herstellungszustand und des relativen Gleichgewichtsquellungsgrades q_m für Gele, die mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt wurden.

	$\bar{v}_{0,\text{eff}}$ [mol·m ⁻³]	q_m
RAFT G A0,02_c	2,8	2,15
RAFT G A0,03_c	10,5	1,47
RAFT G A0,04_c	14,7	1,26
RAFT G A0,05_c	21,5	1,11
RAFT G A0,06_c	30,6	1,04
RAFT G B0,02_c	9,9	1,45
RAFT G B0,03_c	22,7	1,17
RAFT G B0,04_c	32,9	1,05
RAFT G C0,01_c	8,6	1,90
RAFT G C0,02_c	16,8	1,31
RAFT G C0,03_c	29,1	1,10
Konv. G 0,01_c	14,6	1,55
Konv. G 0,02_c	26,7	1,17
Konv. G 0,03_c	39,6	0,99

Es lässt sich entnehmen, dass ein Anstieg der Netzkettendichte mit einem kleiner werdenden relativen Gleichgewichtsquellungsgrad einherging. Je dichter vernetzt die Gele waren, desto weniger stark quollen sie auf. Noch deutlicher wird dies in einer doppeltlogarithmischen Auftragung von q_m gegen $\bar{v}_{0,\text{eff}}$, wie sie in Abbildung 45a dargestellt ist.

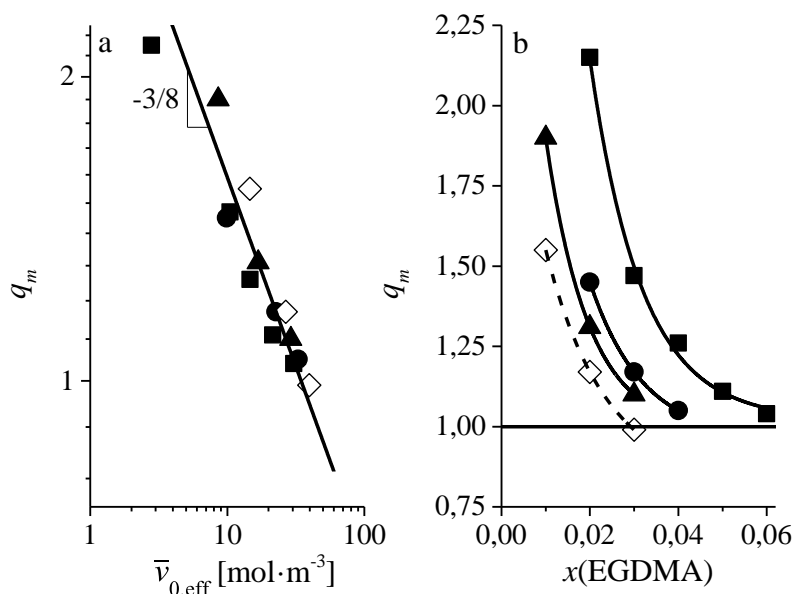


Abbildung 45 Ansätze mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt%. Dargestellt ist der relative Gleichgewichtsquellungsgrad q_m in Abhängigkeit von a) der molaren Dichte $\bar{v}_{0,\text{eff}}$ der Netzketten im Herstellungszustand und b) dem eingesetzten Stoffmengenanteil $x(\text{EGDMA})$ des Vernetzers. Das molare Verhältnis des Transferagens und der Vinylgruppen betrug 1:200 (RAFT G A_c) (■), 1:400 (RAFT G B_c) (●), 1:600 (RAFT G C_c) (▲). Dargestellt sind zudem die Ergebnisse der konventionellen Polymerisation (◇). Die Bedeutung der in Diagramm a eingezeichnete Geraden ist im Text erläutert. Die Linien in Diagramm b geben zur einfacheren Zuordnung lediglich den tendenziellen Verlauf der Datenpunkte wieder. Sie sollen keinen vermuteten funktionalen Zusammenhang darstellen.

Alle Datenpunkte in Abbildung 45a liegen näherungsweise auf einer Geraden, unabhängig von der Menge des eingesetzten Transferagens. Dies zeigt, dass das Quellverhalten der Proben die rheometrisch bestimmte Dichte der Netzketten wiedergibt.

In den Gleichungen (67) und (68) wurde bereits der zu erwartende funktionale Zusammenhang zwischen q_V und $\bar{v}_{0,\text{eff}}$ für ein θ - bzw. ein athermisches Lösungsmittel formuliert. q_V war dabei der über die Volumina definierte relative Gleichgewichtsquellungsgrad. Dieser Zusammenhang lässt sich hier auch auf q_m übertragen, da die Dichten des Polymers $\rho(\text{PMMA}) = 1,188 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} (25^\circ\text{C})$ ^[52,162] und des Lösungsmittels $\rho(\text{GBL}) = 1,125 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} (25^\circ\text{C})$ ^[163] sich nur geringfügig unterschieden (vgl. Gleichung (60)). In der doppeltlogarithmischen Auftragung von q_m gegen $\bar{v}_{0,\text{eff}}$ sollten sich demnach Steigungen von $-3/8$ für ein θ - und $-0,57$ für ein athermisches Lösungsmittel ergeben. Wie Abbildung 45a zu entnehmen ist, beschreibt in diesem Fall eine Gerade mit einer Steigung von $-3/8$ den beobachteten Zusammenhang recht gut (keine Regressionsgerade).

Um die Betrachtungen zum Quellverhalten der Gele abzuschließen sei noch auf Abbildung 45b verwiesen. Diese macht deutlich, dass bei gleichem Vernetzeranteil der

Quellungsgrad mit Zunahme der Transferagensmenge anstieg. Das Verhalten war also invers zu dem der Moduln. Ein derartiger Einfluss des Transferagens auf das Quellverhalten wurde auch bereits von anderen Gruppen beschrieben.^[125,141,146,147,149]

Nicht nur die ermittelten Gleichgewichtsquellungsgrade, sondern auch die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung bestätigten das rheologische Verhalten der Proben. Für den Zustand nach der Synthese sind in Tabelle 19 der Diffusionskoeffizient $D_{HT,0}$ und die Korrelationslänge ξ_0 aufgeführt. Letztere ergab sich nach der STOKES-EINSTEIN-Gleichung (Gleichung (98)). Es wird sich dabei zunächst auf die Ergebnisse für den Winkel $\theta = 90^\circ$ beschränkt.

Tabelle 19 Diffusionskoeffizient $D_{HT,0}$ und Korrelationslänge ξ_0 in Abhängigkeit von der molaren Dichte der Netzketten $\bar{v}_{0,eff}$ für Gele, die mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt wurden. $D_{HT,0}$ und ξ_0 wurden unter einem Winkel von $\theta = 90^\circ$ bestimmt.

	$\bar{v}_{0,eff}$ [mol·m ⁻³]	$D_{HT,0}$ [μm ² ·s ⁻¹]	ξ_0 [nm]
RAFT G A0,02_c	2,8	25,7	4,9
RAFT G A0,03_c	10,5	28,9	4,3
RAFT G A0,04_c	14,7	31,5	4,0
RAFT G A0,05_c	21,5	35,2	3,5
RAFT G A0,06_c	30,6	39,4	3,2
RAFT G B0,02_c	9,9	29,3	4,3
RAFT G B0,03_c	22,7	34,7	3,6
RAFT G B0,04_c	32,9	37,8	3,3
RAFT G C0,01_c	8,6	25,3	4,9
RAFT G C0,02_c	16,8	32,0	3,9
RAFT G C0,03_c	29,1	36,6	3,4
Konv. G 0,01_c	14,6	31,1	4,0
Konv. G 0,02_c	26,7	36,3	3,4
Konv. G 0,03_c	39,6	40,7	3,1

Aus Tabelle 19 geht hervor, dass ein Anstieg der Netzkettendichte auch zu einem Anstieg des Diffusionskoeffizienten und entsprechend zu einer Abnahme der Korrelationslänge führte. Dieses Verhalten ist verständlich, da die Korrelationslänge die Maschenweite des Netzwerks charakterisiert. Werden in einem bestimmten Volumen mehr elastisch wirksame Netzketten gebildet, so muss die Maschenweite abnehmen. Die Übereinstimmung mit den

rheometrischen Ergebnissen wird erneut besonders in einer doppeltlogarithmischen Auftragung sichtbar, wie sie in Abbildung 46a dargestellt ist.

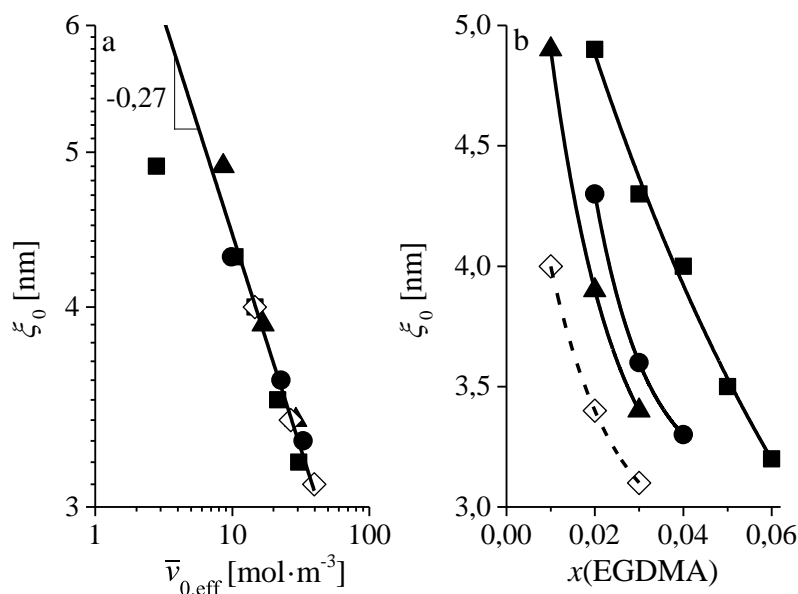


Abbildung 46 Ansätze mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt%. Dargestellt ist die Korrelationslänge ξ_0 im Herstellungszustand in Abhängigkeit von a) der molaren Dichte $\bar{\nu}_{0,\text{eff}}$ der Netzketten im Herstellungszustand und b) dem Stoffmengenanteil $x(\text{EGDMA})$ des Vernetzers. Ergebnisse für $\theta = 90^\circ$. Das molare Verhältnis des Transferagens und der Vinylgruppen betrug 1:200 (RAFT G A_c) (■), 1:400 (RAFT G B_c) (●), 1:600 (RAFT G C_c) (▲). Dargestellt sind zudem die Ergebnisse der konventionellen Polymerisation (◇). Die in Diagramm a eingezeichnete Linie ist die Ausgleichsgerade der doppeltlogarithmischen Auftragung. Die Linien in Diagramm b geben zur einfacheren Zuordnung lediglich den tendenziellen Verlauf der Datenpunkte wieder. Sie sollen keinen vermuteten funktionalen Zusammenhang darstellen.

Mit Ausnahme des Ansatzes RAFT G A0,02_c liegen alle Datenpunkte in Abbildung 46a näherungsweise auf einer Geraden. Da das von einer Netzkette eingenommene Volumen proportional der dritten Potenz der Korrelationslänge sein sollte, müsste ihre Steigung einen Wert von $-1/3$ aufweisen. Die sich aus den experimentellen Daten ergebende Steigung ist mit $-0,27$ geringfügig kleiner, dennoch zeigt dies, dass die mittels der DLS erhaltenen Korrelationslängen die unterschiedlichen Netzkettendichten wiedergeben. Auch Abbildung 46b macht diesen Zusammenhang deutlich, ein Anstieg der Transferagensmenge bei gleichem Stoffmengenanteil des Vernetzers führte demnach zu einem Anstieg der Korrelationslänge. Im Vergleich zu den Moduln zeigte sich also wieder ein inverses Verhalten.

Abschließend sei noch angemerkt, dass sich bei den Streuwinkeln von $\theta = 50^\circ$ und $\theta = 130^\circ$ ähnliche Ergebnisse ergaben. Die in diesen Fällen bestimmten Diffusionskoeffizienten sind zum Vergleich in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20 Diffusionskoeffizienten $D_{HT,0}$ bei Streuwinkeln von $\theta = 50^\circ$, 90° und 130° für Gele, die mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt wurden.

	$D_{HT,0}(50^\circ) [\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$	$D_{HT,0}(90^\circ) [\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$	$D_{HT,0}(130^\circ) [\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}]$
RAFT G A0,02_c	26,4	25,7	25,2
RAFT G A0,03_c	29,8	28,9	28,5
RAFT G A0,04_c	32,5	31,5	30,4
RAFT G A0,05_c	35,9	35,2	32,8
RAFT G A0,06_c	39,4	39,4	36,7
RAFT G B0,02_c	30,4	29,3	28,9
RAFT G B0,03_c	35,4	34,7	33,7
RAFT G B0,04_c	38,7	37,8	36,8
RAFT G C0,01_c	28,9	25,3	26,5
RAFT G C0,02_c	33,0	32,0	31,1
RAFT G C0,03_c	37,7	36,6	36,4
Konv. G 0,01_c	31,3	31,1	31,0
Konv. G 0,02_c	36,7	36,3	36,0
Konv. G 0,03_c	37,4	40,7	41,2

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit drei unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden übereinstimmende Ergebnisse erhalten wurden. Bei einem konstanten Stoffmengenanteil des EGDMA's wirkte sich der Einsatz einer größeren Menge des Transferagens derart aus, dass weniger elastisch wirksame Netzketten gebildet wurden, deren Länge entsprechend größer war. Die Proben wiesen kleinere Schubmoduln auf, waren also weicher, und quollen entsprechend stärker auf. Die höchste Vernetzungseffizienz wurde erhalten, wenn überhaupt kein Transferagens eingesetzt wurde, die Umsetzung also konventionell erfolgte. Die Ursachen für dieses Verhalten werden im Folgenden diskutiert.

In Kapitel 2.2.4.2 wurde bereits erläutert, dass die Vernetzungseffizienz verschiedenen Einflüssen unterliegt. Eine Vernetzungseffizienz von $\Omega < 1$ kann durch das Vorliegen von losen Kettenenden und Schlaufen, aber auch durch eine unvollständige Umsetzung des Vernetzers bzw. einen hohen Solanteil bedingt sein. Eine Vernetzungseffizienz von $\Omega > 1$ weist dagegen auf Verschlaufungen hin.

Als erstes wird der Umsatz der Vinylgruppen untersucht. In diesem Zusammenhang sei zunächst darauf hingewiesen, dass bei den Synthesen linearer Ketten bereits eine nahezu vollständige Umsetzung beobachtet wurde. Bei den Gelsynthesen erfolgte allerdings

standardmäßig keine Umsatzbestimmung, im Fall der Ansätze RAFT G B0,03_c und RAFT G C0,02_c wurde aber beispielhaft die charakteristische Absorption der Vinylgruppen am Ende der Reaktion, also nach 72 Stunden, ermittelt. Dazu wurden die Gele in eine Quarzglasküvette gegeben und selbige mit γ -Butyrolacton aufgefüllt. Letzteres diente auch als Referenz. Die Messungen wurden wieder mit einer Rate von $400 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer NIR-Bandbreite von $8,0 \text{ nm}$ durchgeführt. Die Daten wurden in einem Intervall von $1,0 \text{ nm}$ erfasst. Die Spektren im Bereich von $\lambda = 1550 \text{ nm}$ bis $\lambda = 1680 \text{ nm}$ sind in Abbildung 47 aufgeführt. Dabei wurde eine Korrektur mit der bei $\lambda = 1550 \text{ nm}$ bestimmten Absorption vorgenommen, wie in Abschnitt 3.1.2.1 erläutert.

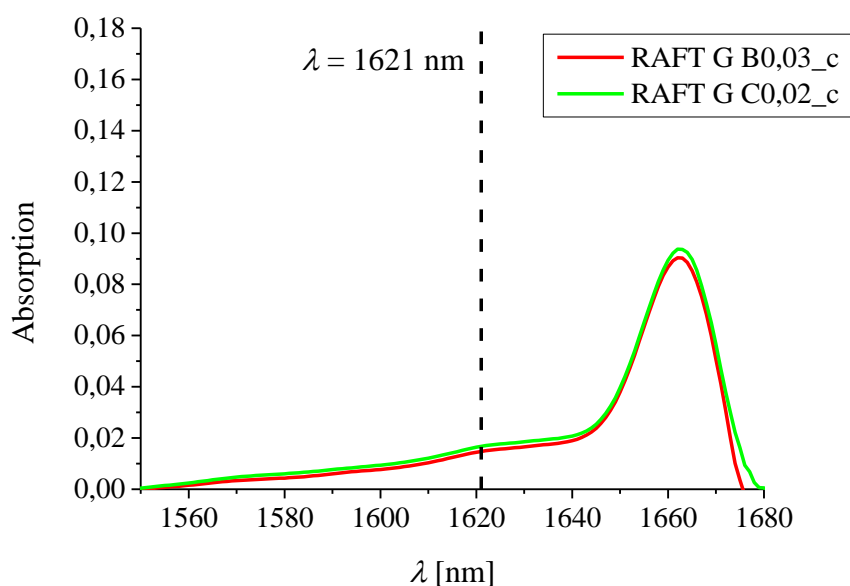


Abbildung 47 NIR-Spektren der Gele der Ansätze RAFT G B0,03_c (rot) und RAFT G C0,02_c (grün) nach dem Ende der Umsetzung (72 Stunden Reaktionszeit).

Abbildung 47 zeigt deutlich, dass nur eine sehr schwache Bande im für die Vinylgruppen charakteristisch Bereich um $\lambda = 1621 \text{ nm}$ vorlag. Dabei muss berücksichtigt werden, dass der allmähliche Anstieg der Absorption, beginnend bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1550 \text{ nm}$, sich nicht aufgrund der Vinylgruppen ergab, sondern seine Ursache vermutlich in der benachbarten Bande hatte. Er wird auch beobachtet, wenn kein Vinylmonomer, sondern nur PMMA vorliegt (vergleiche Abbildung 22, Spektrum für $w(\text{MMA}) = 0,000$). Die Umsetzung der Monomere, einschließlich des Vernetzers EGDMA, war also auch bei der Darstellung der Gele nahezu vollständig und ist somit als mögliche Ursache für die geringe Vernetzungseffizienz der Proben auszuschließen. Eine quantitative Auswertung, wie sie bei den Synthesen linearer Ketten durchgeführt wurde, ist indes nicht möglich, da in letzterem

Fall die Proben in erheblichem Maße mit γ -Butyrolacton verdünnt wurden. Die in Abbildung 23 dargestellte Konzentrationsabhängigkeit ist daher hier nicht anwendbar.

Eine weitere Ursache für die geringe Vernetzungseffizienz der Proben könnte ein hoher Solanteil sein. Das bedeutet, möglicherweise war ein Teil des polymeren Materials nicht an das Netzwerk angebunden, sondern lag als lösliche Fraktion vor. Die Bestimmung des Solanteils erwies sich allerdings als schwierig, da es bei hohen Verdünnungen nicht gelang, das Polymer aus dem Quellungsmittel auszufällen. Über die Absorptionsbande des Transferagens war bei den RAFT-Polymerisationen aber zumindest eine indirekte Bestimmung möglich, wie in Kapitel 3.2.2.2 erläutert. Sie wurde zwar nicht für Proben mit einer Gesamtmonomerkonzentration von 17,3 wt% durchgeführt, wohl aber bei 12,9 wt%, 15,1 wt% und 19,6 wt%. Die Untersuchungen ergaben bei einem molaren Verhältnis $[\text{Transferagens}]:[\text{Vinylgruppen}] = 1:200$ und $x(\text{EGDMA}) = 0,05$, dass jeweils etwa 14 bis 16% des Transferagens während des Quellens extrahiert werden konnten. In diesem Bereich sollte sich der extrahierbare Anteil auch bei einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% befinden. Dies stellt allerdings nur eine Näherung dar, da nach Beginn der Umsetzung im Allgemeinen eine Verschiebung der Absorptionsbande auftrat (vgl. Abbildung 27). Zudem ist unklar, ob der extrahierbare Anteil des Transferagens tatsächlich dem Solanteil des polymeren Materials entsprach. Die Synthesen linearer Ketten zeigten, dass das Transferagens nicht vollständig für die Umsetzung genutzt wurde.

Ein entsprechend hoher Solanteil war aber durchaus zu erwarten. So stellten beispielsweise HENKEL und VANA bei RAFT-Polymerisationen einen umso größeren Anteil des extrahierbaren polymeren Materials fest, je mehr Transferagens eingesetzt wurde.^[125] Erklärbar ist dies damit, dass mit steigender Transferagensmenge mehr, dafür aber kürzere Primärketten gebildet werden, wie auch die Voruntersuchungen zu den linearen Polymeren zeigten (Kapitel 4.1). Pro Primärkette stehen dann weniger Vernetzermoleküle zur Verfügung. Es ist daher durchaus wahrscheinlich, dass einige Ketten überhaupt keinen Vernetzer enthalten und zudem viele Makromoleküle vorliegen, die Verknüpfungen von nur wenigen Primärketten darstellen. Darüber hinaus führt die größere Menge an Primärketten in dem sich bildenden Netzwerk allgemein auch zu einer höheren Anzahl an losen Kettenenden, wie es bereits in Abschnitt 2.2.4.2 erläutert wurde. Dieses Vorliegen einer großen Zahl an losen Kettenenden in Gelen, die mittels einer RAFT-Polymerisation dargestellt wurden, wurde auch bereits von LIU et al. diskutiert.^[141]

Quantitativ lässt sich der Einfluss der Primärkettenlänge für einen tetrafunktionellen Vernetzer mit Gleichung (72) abschätzen. Unter Vernachlässigung des konventionellen

Initiators AIBN müsste sich beispielsweise für den Ansatz RAFT G A0,03_c damit eine Vernetzungseffizienz von ca. 0,85 ergeben, denn das molare Verhältnis des Transferagens zum Vernetzer EGDMA betrug in diesem Fall etwa 1:6. Da das EGDMA zwei Vinylgruppen enthält, lagen pro Primärkette, ohne Bildung weiterer Defekte, somit durchschnittlich zwölf vernetzte Einheiten (vgl. Abbildung 9) vor und das Verhältnis $M_{n,NK}/M_{n,PK}$ betrug 1:13. Für den Ansatz RAFT G A0,06_c ergibt sich entsprechend ein Wert von $\Omega_{PKL} \approx 0,92$, genauso wie für den Ansatz RAFT G B0,03_c. Damit wird der Anstieg der Vernetzungseffizienz sowohl mit zunehmendem Stoffmengenanteil des Vernetzers als auch mit abnehmender Transferagenskonzentration verständlich. In beiden Fällen werden bezogen auf die Gesamtzahl der Netzketten weniger lose Kettenenden gebildet und ein geringerer Anteil des polymeren Materials liegt als Solfraktion vor. Ein Vergleich von Ω_{PKL} mit der tatsächlichen Vernetzungseffizienz der Proben zeigt allerdings, dass der Einfluss der Primärkettenlänge nicht die einzige Ursache für die nicht-ideale Vernetzung sein konnte. Für den Ansatz RAFT G A0,03_c wies die experimentell bestimmte Vernetzungseffizienz beispielsweise einen Wert von $\Omega \approx 0,1$ auf. Intramolekulare Cyclisierung, also die Bildung von losen Schleifen, musste demnach auch bei den RAFT-Polymerisationen in erheblichem Maße aufgetreten sein.

Entsprechend des in Kapitel 2.3 beschriebene Modells wird zumeist angenommen, dass bei einer vernetzenden RDRP intramolekulare Cyclisierung weniger relevant ist als bei einer konventionellen radikalischen Polymerisation. Dies wird zumeist mit der guten Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit der FLORY-STOCKMAYER-Theorie erklärt.^[3–12] Insofern scheint das hohe Ausmaß der intramolekularen Cyclisierung bei den hier durchgeführten Reaktionen zunächst überraschend. Jedoch zeigten einige Untersuchungen bereits, dass sich bei niedrigen Monomerkonzentrationen, wie sie auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, größere Abweichungen von der FLORY-STOCKMAYER-Theorie ergaben, wobei ein direkter Vergleich mit einer konventionellen Polymerisation jedoch in den meisten Fällen nicht vorlag.^[7,11,12,142,143] Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang ein Artikel von ROSSELGONG und ARMES.^[144] Sie konnten mittels ^1H NMR-Spektroskopie den Anteil der intramolekularen Cyclisierung direkt bestimmen und stellten fest, dass dieser mit sinkender Monomerkonzentration deutlich zunahm. Anhand eines kinetischen Modells wurde dies auch von WANG et al. beschrieben.^[145] Nach ihren Ausführungen ist dieses Verhalten mit den unterschiedlichen Reaktionsordnungen der inter- und intramolekularen Reaktion erklärbar. Die intermolekulare Reaktion eines radikalischen Kettendes mit einer pendant vinyl group, welche zur Bildung eines

Verknüpfungspunktes zwischen zwei Ketten führt, weist eine Reaktionsordnung von zwei auf. Die intramolekulare Cyclisierung ist hingegen eine Reaktion erster Ordnung und wird daher von einer Konzentrationsabnahme weniger beeinflusst. Auf diese Auswirkung der Konzentration wies auch bereits FLORY hin.^[107] Eine generelle Diskussion des Einflusses der Monomerkonzentration findet sich zudem in einer weiteren Publikation der Gruppe um ARMES, welche gemeinsam mit RYAN veröffentlicht wurde.^[164]

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit den Methoden der Rheometrie und der dynamischen Lichtstreuung erhaltenen Ergebnisse bestätigen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von ROSSELGONG und ARMES.^[144] Ob die intramolekulare Cyclisierung bei den konventionellen Polymerisationen dabei sogar in geringerem Maße auftrat, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, denn die im Vergleich zur RDRP höhere Vernetzungseffizienz kann zumindest teilweise auf den Einfluss der Primärkettenlänge zurückgeführt werden. Zudem ist es denkbar, dass bei den konventionell hergestellten Gelen aufgrund der längeren Primärketten Verschlaufungen gebildet wurden. Für deren Vorliegen spricht beispielsweise die bei der Synthese der linearen Ketten festgestellte starke Zunahme der Viskosität im Bereich hoher Umsätze (Ansatz Konv. L_c). Es lässt sich dennoch zumindest schlussfolgern, dass bei den hier durchgeführten RAFT-Polymerisationen intramolekulare Cyclisierung mindestens ebenso relevant war wie bei den konventionellen Umsetzungen. Dies zeigt sich besonders in der sehr geringen Vernetzungseffizienz bei hohen Transferagensmengen.

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf die rheologischen Eigenschaften und die Korrelationslängen im Herstellungszustand. Im Folgenden wird auf die Ergebnisse im Quellungsgleichgewicht eingegangen. Unter Verwendung von Gleichung (66) lässt sich aus dem Schubmodul G_0 im Herstellungszustand und dem relativen Quellungsgrad q_V der Modul $G_{eq,th}$, der sich theoretisch im Quellungsgleichgewicht ergeben sollte berechnen. Er ist in Tabelle 21 zusammen mit dem experimentell ermittelten Schubmodul G_{eq} aufgeführt. Anstelle von q_V wurde dabei der massenbezogene relative Gleichgewichtsquellungsgrad q_m verwendet, der sich aber, wie bereits erläutert, nicht wesentlich von q_V unterschied.

Tabelle 21 Vergleich der Schubmoduln G_0 im Herstellungszustand mit den im Quellungs-gleichgewicht experimentell bestimmten Moduln G_{eq} und den theoretisch erwarteten $G_{eq,th}$. Die Vorkompression betrug allgemein 6%, beim Ansatz RAFT G B0,02_c 10%. Alle Gele wurden mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt.

	G_0 [kPa]	G_{eq} [kPa]	$G_{eq,th}$ [kPa]
RAFT G A0,02_c	3,5	2,9	2,7
RAFT G A0,03_c	12,9	13,2	11,3
RAFT G A0,04_c	18,3	18,6	16,9
RAFT G A0,05_c	26,3	25,8	25,4
RAFT G A0,06_c	37,8	39,4	37,3
RAFT G B0,02_c	12,1	13,0	10,7
RAFT G B0,03_c	28,2	28,5	26,8
RAFT G B0,04_c	40,3	39,3	39,6
RAFT G C0,01_c	10,6	9,4	8,6
RAFT G C0,02_c	20,7	21,6	18,9
RAFT G C0,03_c	36,0	37,2	34,9
Konv. G 0,01_c	18,2	15,7	15,7
Konv. G 0,02_c	33,0	33,0	31,3
Konv. G 0,03_c	48,8	46,4	49,0

Tabelle 21 ist zu entnehmen, dass die experimentell erhaltenen Moduln meist etwas größer waren, als theoretisch erwartet. Teilweise ergaben sich sogar geringfügig größere Werte als im Herstellungszustand. Dieses Resultat ist überraschend. Es muss aber berücksichtigt werden, dass die prognostizierten Unterschiede zwischen dem Zustand nach der Synthese und dem Quellungs-gleichgewicht sehr klein waren. Da die bestimmten Moduln jeweils messtechnisch bedingten Schwankungen unterlagen, ist es durchaus erklärbar, dass sich in einigen Fällen größere Werte für die aufgequollenen Proben ergaben. Allerdings war bei fast allen Gelen G_{eq} größer als $G_{eq,th}$, sodass von einem systematischen Einfluss auszugehen ist. Möglicherweise quollen zumindest die weniger stark vernetzten Bereiche in den Gelen so sehr auf, dass aufgrund der starken Streckung der Ketten nicht mehr von dem Vorliegen einer GAUßstatistik, welche die Grundlage für die Gummielastizitätstheorie bildet, auszugehen ist.

Auch bei Betrachtung der mittels der DLS erhaltenen Diffusionskoeffizienten zeigte sich ein Verhalten, welches nicht den Erwartungen entsprach. Die Diffusionskoeffizienten $D_{HT,eq}$ im Quellungs-gleichgewicht waren in fast allen Fällen etwas größer als die im Zustand nach

der Synthese bestimmten Werte für $D_{\text{HT},0}$. In Tabelle 22 sind sie vergleichend für einen Streuwinkel von $\theta = 90^\circ$ aufgeführt.

Tabelle 22 Vergleich der Diffusionskoeffizienten im Herstellungszustand $D_{\text{HT},0}$ und im Quellungs-gleichgewicht $D_{\text{HT},\text{eq}}$ für Gele, die mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt wurden.

	$D_{\text{HT},0}(90^\circ) [\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	$D_{\text{HT},\text{eq}}(90^\circ) [\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
RAFT G A0,02_c	25,7	26,6
RAFT G A0,03_c	28,9	34,8
RAFT G A0,04_c	31,5	37,7
RAFT G A0,05_c	35,2	39,5
RAFT G A0,06_c	39,4	40,2
RAFT G B0,02_c	29,3	35,2
RAFT G B0,03_c	34,7	39,3
RAFT G B0,04_c	37,8	40,9
RAFT G C0,01_c	25,3	29,6
RAFT G C0,02_c	32,0	36,5
RAFT G C0,03_c	36,6	40,8
Konv. G 0,01_c	31,1	34,8
Konv. G 0,02_c	36,3	38,2
Konv. G 0,03_c	40,7	39,6

Das Anwachsen des Diffusionskoeffizienten kann entsprechend der STOKES-EINSTEIN-Beziehung (Gleichung (98)) als eine Abnahme der Korrelationslänge interpretiert werden. Das Aufquellen der Netzwerke sollte aber eigentlich zu einer Zunahme der Korrelationslänge führen, da diese als Maß für die Maschenweite des Netzwerkes aufgefasst werden kann. Es ist daher schwierig, das beobachtete Verhalten zu erklären, allerdings entspricht es den rheometrischen Ergebnissen, die ebenfalls von den Erwartungen abweichen.

4.2.1.2 Räumliche Inhomogenitäten

Bisher wurden Netzwerkdefekte diskutiert. Das zentrale Ergebnis war, dass bei der RAFT-Polymerisation intramolekulare Cyclisierung in mindestens gleichem Maße auftrat wie bei der konventionellen Synthese und zudem mehr lose Kettenenden und ein hoher Solanteil vorlagen. Im Folgenden wird der Einfluss der Polymerisationsmethode auf die räumliche Homogenität der Netzwerke untersucht.

Im Allgemeinen wird basierend auf dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Modell angenommen, dass eine RDRP die Bildung homogenerer Netzwerke ermöglicht.^[3–6,17] Allerdings gibt es nur wenige Untersuchungen, bei welchen, abgesehen von einem Vergleich mit der FLORY-STOCKMAYER-Theorie, eine experimentelle Ermittlung der Homogenität tatsächlich vorgenommen wurde. Die Studien, die existieren, beruhen zumeist auf dynamisch-mechanischen Analysen, ihre Ergebnisse sind jedoch widersprüchlich.^[13–16] NORISUYE et al. wählten einen anderen Ansatz, indem sie zeitaufgelöste dynamische Lichtstreuexperimente durchführten. So konnten sie sowohl konventionelle, als auch RAFT-Polymerisationen während der Umsetzung verfolgen, jedoch nicht direkt die Homogenität der entstehenden Netzwerke bestimmen.^[17]

Mit der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten partiell heterodyn Methode (siehe Abschnitt 2.2.4.3), welche ursprünglich von JOOSTEN et al. entwickelt wurde,^[18] war es möglich, die räumliche Inhomogenität der Proben zu ermitteln. Als Maß dafür diente der relative Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente am Streulicht. Je größer dieser war, desto inhomogener war das entsprechende Netzwerk. Für den Herstellungszustand ist er in Abhängigkeit vom molaren Anteil des EGDMA in Abbildung 48 aufgeführt. Dargestellt sind dabei die Ergebnisse für einen Streuwinkel von $\theta = 90^\circ$. Für die Winkel $\theta = 50^\circ$ und $\theta = 130^\circ$ wurden ähnliche Resultate erhalten.

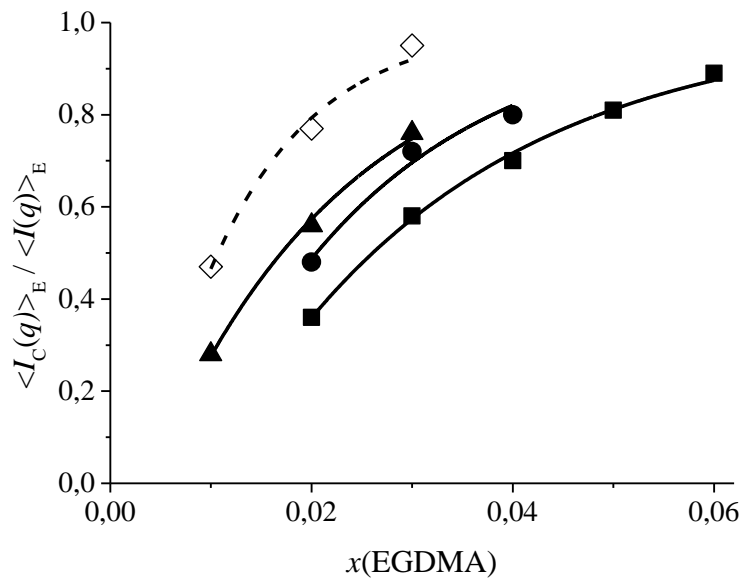


Abbildung 48 Ansätze mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt%. Dargestellt ist der relative Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente des Streulichts in Abhängigkeit vom molaren Anteil $x(\text{EGDMA})$ des Vernetzers. Die Ergebnisse beziehen sich auf den Herstellungszustand. Der Streuwinkel betrug $\theta = 90^\circ$. Das molare Verhältnis [Transferagens]:[Vinylgruppen] war 1:200 (RAFT G A_c) (\blacksquare), 1:400 (RAFT G B_c) (\bullet), 1:600 (RAFT G C_c) (\blacktriangle). Dargestellt sind zudem die Ergebnisse der konventionellen Polymerisation (\diamond). Die eingezeichneten Linien geben zur einfacheren Zuordnung lediglich den tendenziellen Verlauf der Datenpunkte wieder. Sie sollen keinen vermuteten funktionalen Zusammenhang darstellen.

Aus Abbildung 48 ist zu entnehmen, dass der relative Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente am Streulicht und damit auch die räumliche Inhomogenität der Proben mit dem molaren Anteil $x(\text{EGDMA})$ des Vernetzers anstieg. Dieses Verhalten ist nachvollziehbar, da bei einem höheren Vernetzeranteil mehr Knotenpunkte und Netzketten gebildet werden konnten. Im Allgemeinen steigt damit die Inhomogenität an, wie beispielsweise von SHIBAYAMA et al. gezeigt wurde.^[121,135] Sie stellten für konventionell radikalisch hergestellte Poly(*N*-isopropylacrylamid)gele einen deutlichen Anstieg der ensemblegemittelten Gesamtstreuintensität $\langle I(q) \rangle_E$ mit zunehmender Knotenpunktsdichte fest, während der auf den thermischen Fluktuationen beruhende Teil des Streulichts $\langle I_F(q) \rangle_T$ nur geringfügig größer wurde. Ähnliche Ergebnisse erhielten auch JOOSTEN et al. für Polyacrylamidgele.^[18] Zudem wurde dieser Zusammenhang durch dynamisch-mechanische Analysen bestätigt.^[165,166]

Die von SHIBAYAMA und JOOSTEN erhaltenen Ergebnisse wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigt. $\langle I_F(q) \rangle_T$ blieb mit zunehmendem Stoffmengenanteil des EGDMA's nahezu konstant, $\langle I(q) \rangle_E$ stieg dagegen an. Zu entnehmen ist dies den in Abbildung 49 dargestellten Specklemustern. Es ist dort weiterhin zu erkennen, dass $\langle I_F(q) \rangle_T$

näherungsweise der Streuintensität der Polymerlösung entsprach. Das Ausmaß der zeitlich veränderlichen thermischen Fluktuationen war demnach in der Lösung und im Gel vergleichbar. Die insgesamt höhere Streuintensität von letzteren wurde durch das Vorliegen „eingefrorener“ Konzentrationsfluktuationen aufgrund der Vernetzung bedingt (vgl. Kapitel 2.2.4.3). Dass diese zeitlich unveränderlichen Fluktuationen, also die räumlichen Inhomogenitäten, mit der Menge des eingesetzten Vernetzers zunahmen, zeigt sich in Abbildung 49 auch in der größer werdenden Streuung der für die einzelnen Probenpositionen bestimmten zeitgemittelten Intensitäten $\langle I(q) \rangle_T$.

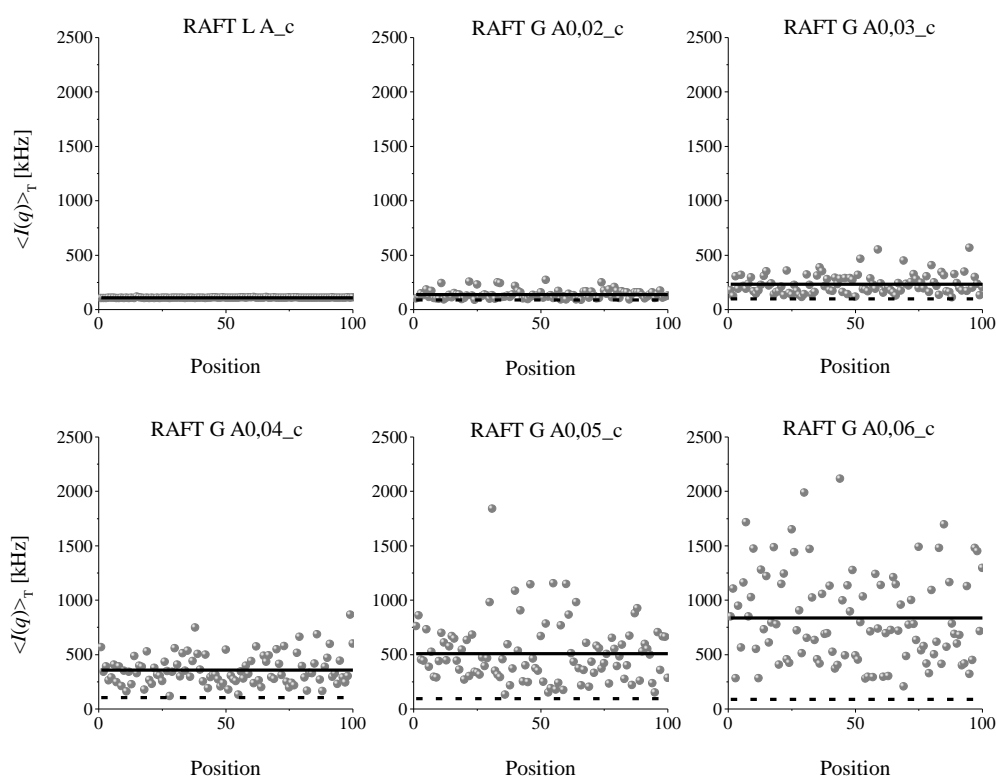


Abbildung 49 Specklemuster von Proben der Synthesen mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% und einem molaren Verhältnis des Transferagens zu den Vinylgruppen von 1:200. Der Ensemblemittelwert der Streuintensität $\langle I(q) \rangle_E$ ist als durchgezogene Linie dargestellt, die fluktuierende Komponente $\langle I_F(q) \rangle_T$ als gestrichelte Linie. Die Darstellungen beziehen sich auf den Herstellungszustand. Der Streuwinkel betrug $\theta = 90^\circ$.

Bisher wurde nur der Einfluss des molaren Vernetzeranteils auf die Homogenität der Proben diskutiert. Aus Abbildung 48 kann man darüber hinaus aber entnehmen, dass bei konstantem $x(\text{EGDMA})$ das Verhältnis $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ mit zunehmender Transferagensmenge abnahm. Die Gele schienen also weniger räumliche Inhomogenitäten aufzuweisen, wenn mehr Transferagens eingesetzt wurde. Insbesondere wirkten die mittels der RAFT-Polymerisation erhaltenen Netzwerke homogener als die konventionell

hergestellten. Dieses Verhalten entspricht dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Modell für die Vernetzung bei einer RDRP. Berücksichtigt werden muss in diesem Zusammenhang allerdings, dass auch die Vernetzungseffizienz bei Einsatz einer größeren Menge des Transferagens abnahm. Das geringere Ausmaß an räumlichen Inhomogenitäten ist also möglicherweise allein auf die schlechtere Vernetzung zurückzuführen. Eine Betrachtung des Einflusses der Transferagensmenge auf die Homogenität der Proben sollte daher auf Basis identischer Netzkettendichten bzw. Moduln erfolgen. Deshalb ist es sinnvoll, $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ in Abhängigkeit von $\bar{v}_{0,\text{eff}}$ aufzutragen, wie es in Abbildung 50 dargestellt ist.

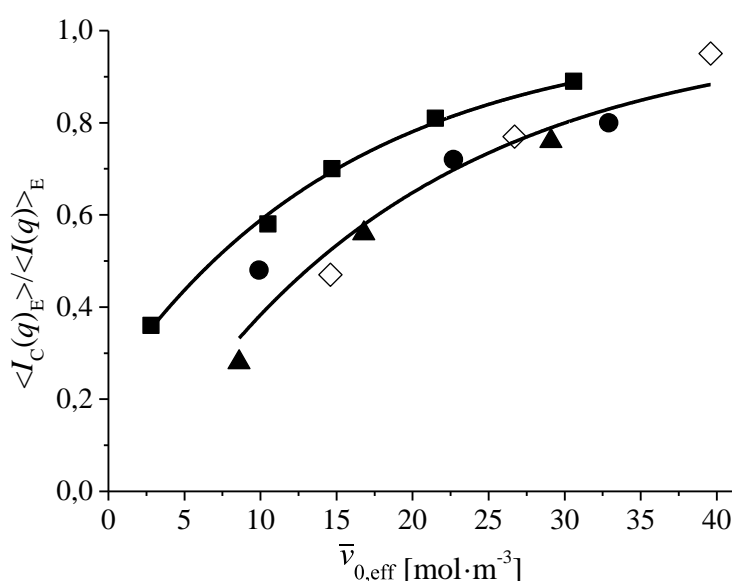


Abbildung 50 Ansätze mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt%. Dargestellt ist der relative Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente am Streulicht als Funktion der molaren Dichte der Netzketten $\bar{v}_{0,\text{eff}}$. Die Ergebnisse beziehen sich auf den Herstellungszustand. Der Streuwinkel betrug $\theta = 90^\circ$. Das molare Verhältnis [Transferagens]:[Vinylgruppen] war 1:200 (RAFT G A_c) (■), 1:400 (RAFT G B_c) (●), 1:600 (RAFT G C_c) (▲). Dargestellt sind zudem die Ergebnisse der konventionellen Polymerisation (◇). Die eingezeichneten Linien geben den tendenziellen Verlauf der Datenpunkte der Syntheseriehe RAFT G A_c einerseits und der drei weiteren Synthesereihen andererseits wieder. Sie sollen keinen vermuteten funktionalen Zusammenhang darstellen.

Es wird deutlich, dass die mittels der RAFT-Polymerisation erhaltenen Netzwerke keineswegs homogener waren, wenn man die unterschiedlichen Netzkettendichten berücksichtigt. So war der Verlauf der Datenpunkte für die konventionell hergestellten Gele und die Proben der Ansätze RAFT G B_c und RAFT G C_c in etwa identisch. Dass bei ansonsten gleicher Zusammensetzung der Reaktionslösung eine Zugabe des Transferagens die Bildung eines homogenen Netzwerks bedingte, war demnach ausschließlich auf die Herabsetzung der Vernetzungseffizienz zurückzuführen. Bezieht man sich hingegen auf

gleiche Moduln bzw. Netzkettendichten, so lässt sich bei Einsatz einer großen Menge des Transferagens sogar eine inhomogenere Struktur der Netzwerke schlussfolgern. Abbildung 50 ist beispielsweise zu entnehmen, dass die Gele der Ansätze RAFT G A_c, verglichen mit den übrigen Proben, größere Werte für $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ aufwiesen.

Bevor im Folgenden auf das Streuverhalten im Quellungsgleichgewicht näher eingegangen wird, sind in Tabelle 23 noch $\langle I(q) \rangle_E$ und $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ für alle drei verwendeten Streuwinkel bezogen auf den Herstellungszustand aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse relativ unabhängig vom Streuwinkel waren. Nur bei der sehr stark streuenden Probe des Ansatzes Konv. G 0,03_c nahm die Intensität mit der Winkel deutlich ab.

Tabelle 23 Ensembledemittelte Gesamtstreuintensität $\langle I(q) \rangle_E$ und relativer Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente für Gele, die mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt wurden. Die Ergebnisse beziehen sich auf den Zustand nach der Synthese.

	$\theta = 50^\circ$		$\theta = 90^\circ$		$\theta = 130^\circ$	
	$\langle I(q) \rangle_E$	$\langle I_C(q) \rangle_E$	$\langle I(q) \rangle_E$	$\langle I_C(q) \rangle_E$	$\langle I(q) \rangle_E$	$\langle I_C(q) \rangle_E$
	[kHz]	$/\langle I(q) \rangle_E$	[kHz]	$/\langle I(q) \rangle_E$	[kHz]	$/\langle I(q) \rangle_E$
RAFT L A_c	112	–	109	–	113	–
RAFT G A0,02_c	134	0,34	138	0,36	146	0,32
RAFT G A0,03_c	216	0,54	233	0,58	234	0,56
RAFT G A0,04_c	355	0,69	358	0,70	354	0,70
RAFT G A0,05_c	476	0,76	509	0,81	515	0,80
RAFT G A0,06_c	853	0,83	837	0,89	940	0,91
RAFT G B0,02_c	190	0,49	185	0,48	212	0,53
RAFT G B0,03_c	300	0,68	321	0,72	345	0,73
RAFT G B0,04_c	447	0,77	456	0,80	517	0,83
RAFT G C0,01_c	113	0,26 ¹¹	121	0,28 ¹²	125	0,28
RAFT G C0,02_c	196	0,57	199	0,56	215	0,57
RAFT G C0,03_c	368	0,75	364	0,76	375	0,78
Konv. G 0,01_c	161	0,43	161	0,47	182	0,51
Konv. G 0,02_c	358	0,73	378	0,77	380	0,79
Konv. G 0,03_c	2263	0,90	1913	0,95	1477	0,93

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich ausschließlich auf den Zustand nach der Synthese. Eine unterschiedliche räumliche Verteilung der Knotenpunkts- und Netzkettendichte wird aber besonders im Quellungsgleichgewicht sichtbar. Die weniger stark vernetzten Bereiche quellen stärker und weisen somit anschließend eine geringere Konzentration des polymeren Materials auf. Viele Proben zeigen daher oftmals erst nach dem Aufquellen große Schwankungen der Materialkonzentration, was mit einem Anstieg der Intensität des beobachteten Streulichts verbunden ist.^[121–123] Aus diesem Grund war die Bestimmung von $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ auch im Quellungsgleichgewicht sinnvoll. Für den Streuwinkel $\theta = 90^\circ$ sind die Ergebnisse in Abbildung 51 graphisch dargestellt, für $\theta = 50^\circ$

¹¹ Der kleinste für $\langle I(q) \rangle_T$ ermittelte Wert war um 9 kHz kleiner als die fluktuierende Komponente $\langle I_F(q) \rangle_T$, die sich nach der partiell heterodyn Methode ergab. Es wurde daher dieser kleinste Wert zur Berechnung von $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ verwendet.

¹² Siehe Anmerkung 11. Der kleinste Wert für $\langle I(q) \rangle_T$ war hier um 8 kHz kleiner als $\langle I_F(q) \rangle_T$.

und $\theta = 130^\circ$ sind sie in Tabelle 24 am Ende dieses Abschnitts aufgeführt. Eine Abhängigkeit vom Streuwinkel konnte dabei kaum beobachtet werden, jedoch ist Tabelle 24 zu entnehmen, dass sich nach dem Aufquellen der Proben größere mittlere Streuintensitäten $\langle I(q) \rangle_E$ ergaben (vgl. Tabelle 23).

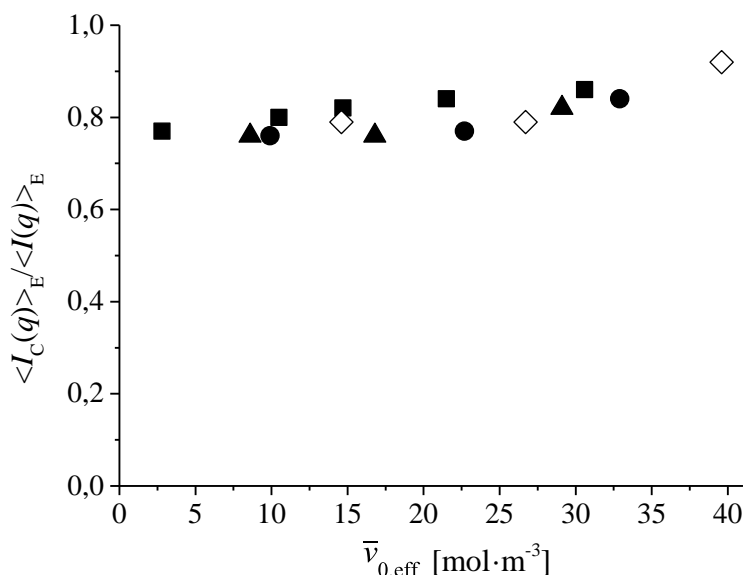


Abbildung 51 Ansätze mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt%. Dargestellt ist der relative Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente am Streulicht für Proben im Quellungs-gleichgewicht in Abhängigkeit von der molaren Dichte der Netzketten $\bar{v}_{0,eff}$ im Herstellungszustand. Der Streuwinkel betrug $\theta = 90^\circ$. Das molare Verhältnis [Transferagens]:[Vinylgruppen] war 1:200 (RAFT G A_c) (■), 1:400 (RAFT G B_c) (●), 1:600 (RAFT G C_c) (▲). Dargestellt sind zudem die Ergebnisse der konventionellen Polymerisation (◇).

Im Folgenden werden die Ergebnisse für den Streuwinkel $\theta = 90$ (Abbildung 51) betrachtet. Es wird deutlich, dass sich nach dem Aufquellen $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ für die einzelnen Proben nur noch geringfügig unterschied. Insbesondere war verglichen mit dem Zustand nach der Synthese nur eine sehr kleine Abhängigkeit von der Netzkettendichte zu beobachten. Dies ist verständlich, da die weniger dicht vernetzten Proben, die im Herstellungszustand noch sehr homogen wirkten, stärker aufquollen. Eine bereits zuvor vorliegende ungleichmäßige räumliche Verteilung der Netzketten trat dadurch nun deutlich hervor. Im Gegensatz dazu befanden sich Gele, welche eine höhere Netzkettendichte aufwiesen, schon nach der Synthese nahezu im Quellungsgleichgewicht, sodass sich hier kaum eine Änderung des beobachteten Verhaltens ergab.

Bezüglich des Einflusses der Polymerisationsmethode ist Abbildung 51 zu entnehmen, dass der RAFT-Mechanismus nicht zu einer größeren Homogenität der Netzwerke führte, wie es bereits die Ergebnisse für den Herstellungszustand deutlich machten. Diese Erkenntnis

steht im Widerspruch zu dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Modell. Allerdings zeigten schon die Untersuchungen zu den Netzwerkdefekten, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von GAO et al.^[7], Polanowski et al.^[142], der Gruppe um ARMES^[11,12,143,144] sowie den theoretischen Betrachtungen von WANG et al.,^[145] dass die sich bildenden Gele im hier verwendeten Konzentrationsbereich viele Defekte aufwiesen. Es lag also eine deutliche Abweichung von dem idealisierten Modell vor. Insofern mag es nicht überraschend erscheinen, dass die RAFT-Polymerisation keine homogenen Gele bildete. Interessant ist aber die Fragestellung, ob eine Änderung der Monomerkonzentration einen Einfluss auf die Homogenität ausübte. Dies wird im folgenden Teil der Diskussion untersucht.

Tabelle 24 Ensemble-gemittelte Gesamtstreuintensität $\langle I(q) \rangle_E$ und relativer Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente für Gele, die mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% hergestellt wurden. Die Ergebnisse beziehen sich auf das Quellungsgleichgewicht.

	$\theta = 50^\circ$		$\theta = 90^\circ$		$\theta = 130^\circ$	
	$\langle I(q) \rangle_E$	$\langle I_C(q) \rangle_E$	$\langle I(q) \rangle_E$	$\langle I_C(q) \rangle_E$	$\langle I(q) \rangle_E$	$\langle I_C(q) \rangle_E$
	[kHz]	$/\langle I(q) \rangle_E$	[kHz]	$/\langle I(q) \rangle_E$	[kHz]	$/\langle I(q) \rangle_E$
RAFT G A0,02_c	717	0,83 ¹³	724	0,77	772	0,80
RAFT G A0,03_c	512	0,76	563	0,80	547	0,76
RAFT G A0,04_c	655	0,78	678	0,82	642	0,81
RAFT G A0,05_c	687	0,81	650	0,84	683	0,86
RAFT G A0,06_c	1233	0,85	1203	0,86	1259	0,91
RAFT G B0,02_c	446	0,79	402	0,76	409	0,77
RAFT G B0,03_c	463	0,76	437	0,77	488	0,81
RAFT G B0,04_c	744	0,84	592	0,84	606	0,85
RAFT G C0,01_c	423	0,74	356	0,76	405	0,78
RAFT G C0,02_c	441	0,80	365	0,76	351	0,75
RAFT G C0,03_c	628	0,80	472	0,82	521	0,84
Konv. G 0,01_c	407	0,74	402	0,79	378	0,77
Konv. G 0,02_c	552	0,79	537	0,79	492	0,85
Konv. G 0,03_c	2978	0,90	2179	0,92	1767	0,92

¹³ Der kleinste für $\langle I(q) \rangle_T$ ermittelte Wert war um 25 kHz kleiner als die fluktuierende Komponente $\langle I_F(q) \rangle_T$, die sich nach der partiell heterodyn Methode ergab. Es wurde daher dieser kleinste Wert zur Berechnung von $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ verwendet.

4.2.2 Variation der Monomerkonzentration

Die bisherige Diskussion beschränkte sich auf Ergebnisse von Synthesen, die ausschließlich mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% (c) durchgeführt wurden. Verändert wurden nur die Mengen des Vernetzers EGDMA und des Transferagens (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat. Für eine abschließende Beurteilung sollte aber auch der Einfluss der Monomerkonzentration untersucht werden. Ausgehend von den Ansätzen RAFT G A0,04_c, RAFT G A0,05_c und Konv. G 0,01_c wurde deshalb die Monomerkonzentration variiert, indem man bei sonst identischen Eduktmengen andere Volumina des Lösungsmittels γ -Butyrolacton einsetzte. Die Konzentrationen betrugen nun 12,9 wt% (a), 15,1 wt% (b) und 19,6 wt% (d). Eine deutlichere Variation war bei den gewählten Charakterisierungsmethoden nicht möglich. Die angegebenen Konzentrationen entsprechen näherungsweise denjenigen der Polymere am Ende einer Reaktion, da die Umsetzung der Monomere nahezu vollständig erfolgte (vgl. Abschnitt 4.1 und Abbildung 47).

Zunächst wird die Vernetzungseffizienz der Synthesen betrachtet. Die Ergebnisse der rheologischen Charakterisierung bei einer 6%igen Vorkompression sind in Tabelle 25 aufgeführt. Abbildung 52 stellt zudem den Einfluss der Konzentration auf die Vernetzungseffizienz graphisch dar.¹⁴

¹⁴ Die Ergebnisse für den Ansatz RAFT G A0,04_a wurden mit einem Gemini Advanced Rheometer von Bohlin Instruments unter Verwendung einer Kegel-Platte-Geometrie ermittelt. Die Probe war zu weich, um sie mit dem üblicherweise verwendeten Rheometer zu vermessen. Angegeben ist der bei einer Frequenz von 1 Hz erhaltene Elastizitätsmodul.

Tabelle 25 Schubmodul im Herstellungszustand G_0 (bei 6% Vorkompression), experimentell ermittelte $\bar{v}_{0,\text{eff}}$ und theoretisch erwartete $\bar{v}_{0,\text{th}}$ molare Dichte der Netzketten sowie die Vernetzungseffizienz Ω für Gele, die mit Monomerkonzentrationen von 12,9 wt% (a), 15,1 wt% (b), 17,3 wt% (c) und 19,6 wt% (d) hergestellt wurden.

	G_0 [kPa]	$\bar{v}_{0,\text{eff}}$ [mol·m ⁻³]	$\bar{v}_{0,\text{th}}$ [mol·m ⁻³]	Ω
RAFT G A0,04_a ¹⁴	0,019	0,016	108,9	$1,4 \cdot 10^{-4}$
RAFT G A0,04_b	11,5	9,4	126,8	0,074
RAFT G A0,04_c	18,3	14,7	145,2	0,102
RAFT G A0,04_d	40,1	32,7	163,4	0,200
RAFT G A0,05_a	11,1	9,0	135,0	0,067
RAFT G A0,05_b	17,9	14,5	157,2	0,092
RAFT G A0,05_c	26,3	21,5	179,8	0,119
RAFT G A0,05_d	56,0	45,4	202,6	0,224
Konv. G 0,01_a	9,9	8,1	28,0	0,288
Konv. G 0,01_b	14,8	12,0	32,6	0,367
Konv. G 0,01_c	18,2	14,6	37,2	0,393
Konv. G 0,01_d	30,9	25,0	42,0	0,596

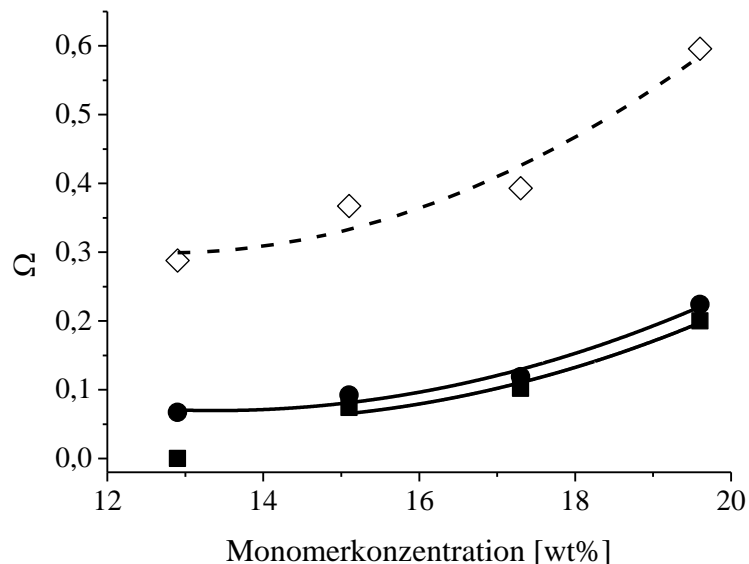


Abbildung 52 Vernetzungseffizienz Ω in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration. Die eingezeichneten Linien geben zur einfacheren Zuordnung lediglich den tendenziellen Verlauf der Datenpunkte wieder. Sie sollen keinen vermuteten funktionalen Zusammenhang darstellen.

(■) [Transferagens]:[Vinylgruppen] = 1:200, $x(\text{EGDMA}) = 0,04$ (RAFT G A0,04),
 (●) [Transferagens]:[Vinylgruppen] = 1:200, $x(\text{EGDMA}) = 0,05$ (RAFT G A0,05),
 (◇) konventionelle Polymerisation, $x(\text{EGDMA}) = 0,01$ (Konv. G 0,01).

Aus Tabelle 25 und Abbildung 52 geht hervor, dass die Vernetzungseffizienz mit zunehmender Monomerkonzentration deutlich anstieg. Da die Kettenlänge von der Konzentration nicht sehr stark beeinflusst wurde (vgl. die Ansätze RAFT L A_c und RAFT L A_a), muss dieses Verhalten auf ein geringeres Ausmaß der intramolekularen Cyclisierung zurückzuführen sein. Das bedeutet, Gele, die in einer konzentrierteren Lösung hergestellt wurden, wiesen in ihrer Struktur deutlich weniger lose Schlaufen auf. Zudem ist es denkbar, dass auch eine kleinere Solfraktion vorlag, da insgesamt eine größere Menge des EGDMA für eine Verknüpfung der Ketten zur Verfügung stand. Letzteres schien allerdings nur in geringem Maße der Fall zu sein. So wurde für den Ansatz RAFT G A0,05_a ein Solanteil von 16% mittels NIR-Spektroskopie bestimmt, bei dem deutlich konzentrierteren Ansatz RAFT G A0,05_d war er mit 14% nur wenig kleiner.

Besonders interessant ist der Ansatz RAFT G A0,04_a. Er wies eine Vernetzungseffizienz auf, die nur wenig größer als null war. Die Ergebnisse der Rheometrie zeigten trotzdem, dass die Probe als Gel aufgefasst werden konnte, da der Elastizitätsmodul $G'(1\text{ Hz})$ mit 19 Pa größer war als der Verlustmodul $G''(1\text{ Hz})$ mit 9 Pa. Das hohe Ausmaß der Cyclisierung verhinderte in diesem Fall aber nahezu die Bildung eines Netzwerkes. Dies ist auch der Grund, weshalb die Untersuchungen nicht auf noch kleinere Konzentrationen ausgedehnt werden konnten.

Hinsichtlich des Unterschiedes zwischen den RAFT- und den konventionellen Polymerisationen ist weiterhin auffällig, dass, unabhängig von der verwendeten Monomerkonzentration, letztere stets eine deutlich höhere Vernetzungseffizienz zeigten, obwohl eine geringere Menge EGDMA verwendet wurde. Dies galt auch bei niedrigen Konzentrationen, bei welchen der Einfluss von Verschlaufungen geringer sein sollte. Dies spricht möglicherweise für ein größeres Ausmaß der Cyclisierung bei den RAFT-Polymerisationen.

Die beobachtete Auswirkung der Konzentration auf die intramolekulare Cyclisierung lässt sich, wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, damit erklären, dass eine intramolekulare Reaktion erster Ordnung, eine intermolekulare aber zweiter Ordnung ist. Letztere wird daher von der Konzentration stärker beeinflusst. Je weniger verdünnt die Lösung ist, desto mehr verschiebt sich das Verhältnis der beiden konkurrierenden Prozesse zugunsten der intermolekularen Vernetzung. Dies resultiert in einem Anstieg der Vernetzungseffizienz.^[145]

Die beschriebenen Ergebnisse bestätigen andere in der Literatur veröffentlichte Arbeiten zum Einfluss der Konzentration auf eine RDRP.^[7,11,12,142–144] Insbesondere entsprechen sie auch den theoretischen Überlegungen von WANG et al. für RAFT-Polymerisationen.^[145]

Gestützt werden die rheologischen Resultate durch die mittels der dynamischen Lichtstreuung bestimmten Korrelationslängen ξ_0 . Wie in Tabelle 26 gezeigt, nahmen diese mit zunehmender Monomerkonzentration ab, während die Netzkettendichte $\bar{v}_{0,\text{eff}}$ zunahm.

Tabelle 26 Gegenüberstellung der molaren Dichte der Netzketten $\bar{v}_{0,\text{eff}}$ und der Korrelationslänge ξ_0 für Gele, die mit Monomerkonzentrationen von 12,9 wt% (a), 15,1 wt% (b), 17,3 wt% (c) und 19,6 wt% (d) hergestellt wurden. Die Angaben beziehen sich auf den Herstellungszustand. Die Korrelationslängen wurden bei einem Streuwinkel von $\theta = 90^\circ$ ermittelt.

	$\bar{v}_{0,\text{eff}}$ [mol·m ⁻³]	ξ_0 [nm]
RAFT G A0,04_a	0,016	–
RAFT G A0,04_b	9,4	4,3
RAFT G A0,04_c	14,7	4,0
RAFT G A0,04_d	32,7	3,5
RAFT G A0,05_a	9,0	4,2
RAFT G A0,05_b	14,5	4,0
RAFT G A0,05_c	21,5	3,5
RAFT G A0,05_d	45,4	3,4
Konv. G 0,01_a	8,1	4,2
Konv. G 0,01_b	12,0	3,9
Konv. G 0,01_c	14,6	4,0
Konv. G 0,01_d	25,0	3,8

Die Synthesen mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% zeigten bereits, dass die hohe Zahl der Netzwerkdefekte, sowohl bei den konventionellen als auch bei den RAFT-Polymerisationen, mit einer sehr hohen räumlichen Inhomogenität einherging (siehe Kapitel 4.2.1.2). Das Ausmaß der Defekte nahm mit steigender Monomerkonzentration ab. Es ist daher denkbar, dass somit auch Netzwerke entstanden, bei denen die Knotenpunkte deutlich homogener verteilt waren. Deshalb wurde wiederum der relative Anteil der statischen Komponente am Streulicht bestimmt. Die Ergebnisse für den Herstellungszustand sind in Abbildung 53 in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Sie beziehen sich auf einen Streuwinkel von $\theta = 90^\circ$.

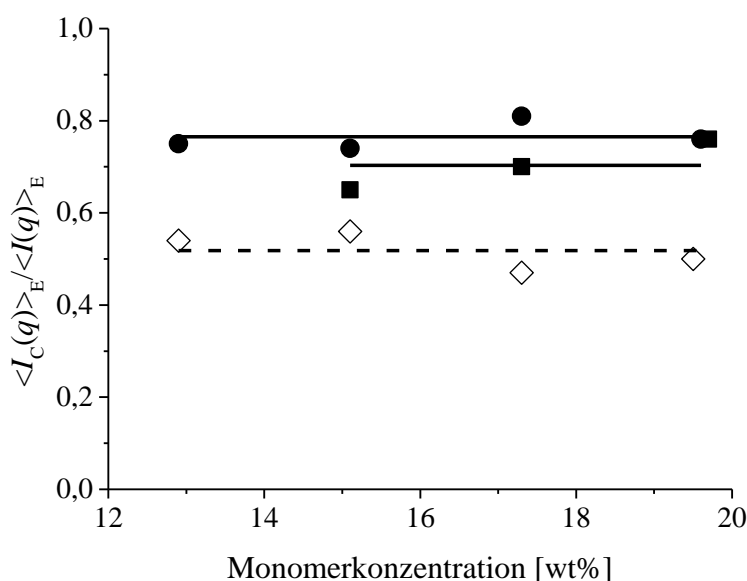


Abbildung 53 $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration. Die Ergebnisse beziehen sich auf den Herstellungszustand. Der Streuwinkel betrug $\theta = 90^\circ$. Die eingezeichneten horizontalen Linien stellen jeweils den Mittelwert der Datenpunkte dar.

(■) [Transferagens]:[Vinylgruppen] = 1:200, $x(\text{EGDMA}) = 0,04$ (RAFT G A0,04),

(●) [Transferagens]:[Vinylgruppen] = 1:200, $x(\text{EGDMA}) = 0,05$ (RAFT G A0,05),

(◇) konventionelle Polymerisation, $x(\text{EGDMA}) = 0,01$ (Konv. G 0,01).

Es wird deutlich, dass die höhere Vernetzungseffizienz nicht mit der Bildung homogenerer Netzwerke einherging. $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ war nahezu unabhängig von der Monomerkonzentration. Daraus lässt sich ableiten, dass zumindest in dem hier betrachteten Bereich, auch bei höheren Konzentrationen, die mittels RAFT-Polymerisation erhaltenen Gele nicht homogener waren als die konventionell hergestellten.

Ergänzend sei erwähnt, dass sich die ensembledgemittelte Gesamtstreuintensität $\langle I(q) \rangle_E$ geringfügig änderte. Es lag ein schwacher Abfall mit steigender Konzentration vor, der bei einem Streuwinkel von $\theta = 130^\circ$ etwas ausgeprägter war (Abbildung 54). Dieser Abfall ist möglicherweise auf eine Unterdrückung von Konzentrationsschwankungen durch die insgesamt höhere Polymerkonzentration zurückzuführen. Dabei sollte es unerheblich sein, ob die Schwankungen thermisch hervorgerufen wurden oder ob es sich um durch die Vernetzung eingefrorene Konzentrationsfluktuationen handelte. NORISUYE et al. beobachteten bei zeitaufgelösten dynamischen Lichtstreuexperimenten beispielsweise einen Abfall der Streuintensität oberhalb einer kritischen Konzentration, als sie konventionelle und RAFT-Polymerisationen verfolgten.^[17]

Es sei noch darauf hingewiesen, dass bei den RAFT-Synthesen mit $x(\text{EGDMA}) = 0,05$ eine größere Schwankung von $\langle I(q) \rangle_E$ zu beobachten war, die sich aber nicht maßgeblich auf $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ auswirkte.

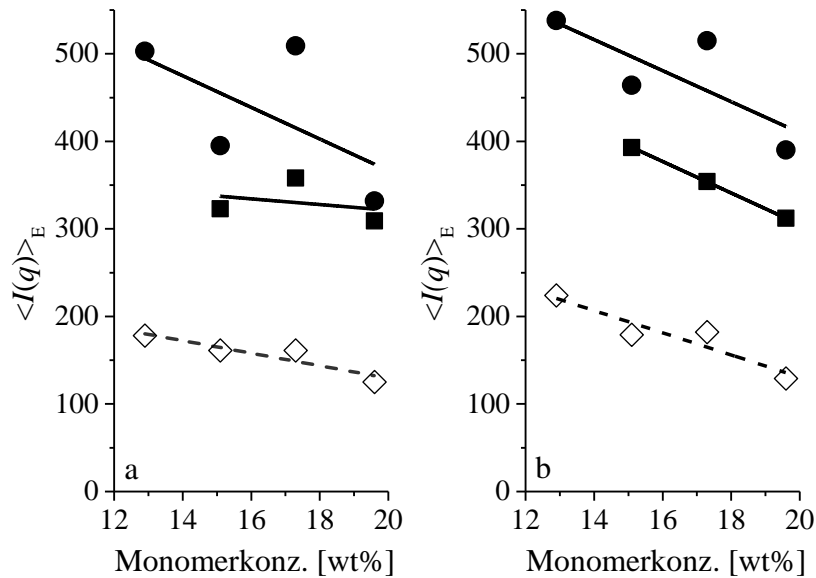


Abbildung 54 Ensemblemittel $\langle I(q) \rangle_E$ der Gesamtstreuintensität in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration bei einem Streuwinkel von a) $\theta = 90^\circ$ und b) $\theta = 130^\circ$. Die Ergebnisse beziehen sich auf den Herstellungszustand. Die Regressionsgeraden geben den tendenziell abnehmenden Verlauf der Datenpunkte wieder. Sie bedeuten nicht notwendigerweise, dass ein linearer Zusammenhang vorliegt.

- (■) [Transferagens]:[Vinylgruppen] = 1:200, $x(\text{EGDMA}) = 0,04$ (RAFT G A0,04),
- (●) [Transferagens]:[Vinylgruppen] = 1:200, $x(\text{EGDMA}) = 0,05$ (RAFT G A0,05),
- (◇) konventionelle Polymerisation, $x(\text{EGDMA}) = 0,01$ (Konv. G 0,01).

Abschließend werden nun die Ergebnisse für das Quellungsgleichgewicht betrachtet. Der relative Anteil der statischen Komponente am Streulicht ist für $\theta = 90^\circ$ in Abbildung 55 dargestellt.

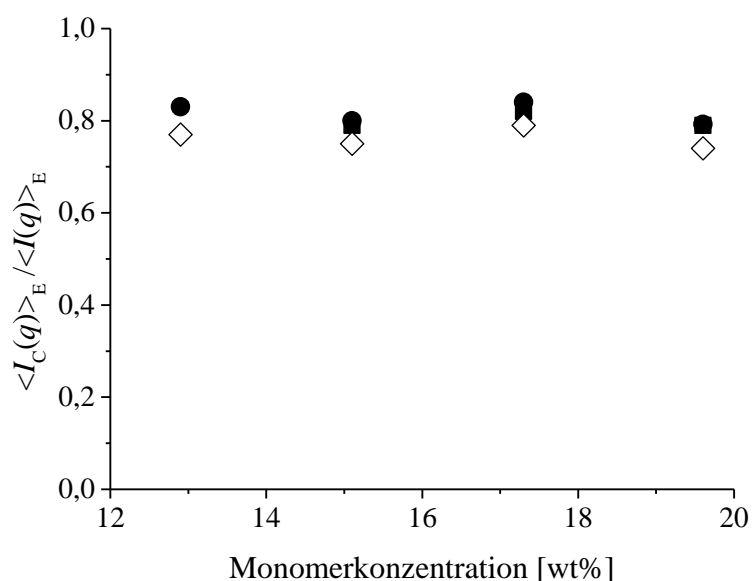


Abbildung 55 $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ in Abhängigkeit von der zur Synthese verwendeten Monomerkonzentration. Die Ergebnisse beziehen sich auf das Quellungsgleichgewicht. Der Streuwinkel betrug $\theta = 90^\circ$.

(■) [Transferagens]:[Vinylgruppen] = 1:200, $x(\text{EGDMA}) = 0,04$ (RAFT G A0,04),

(●) [Transferagens]:[Vinylgruppen] = 1:200, $x(\text{EGDMA}) = 0,05$ (RAFT G A0,05),

(◇) konventionelle Polymerisation, $x(\text{EGDMA}) = 0,01$ (Konv. G 0,01).

Es wird deutlich, dass die räumliche Inhomogenität aller Proben unabhängig von der zur Synthese verwendeten Monomerkonzentration nahezu gleich war. Die Polymerisationsmethode schien keinen Einfluss auszuüben. Dass $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ bei den Ansätzen Konv. G 0,01 etwas kleiner war, ist eher auf die geringe Menge des Vernetzers zurückzuführen. Eine schwache Abhängigkeit von der Netzkettendichte war schon bei den Synthesen mit einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% beobachtet worden (vgl. Abbildung 51).

Die Ergebnisse für die Gele im Quellungsgleichgewicht bestätigen nochmals, dass im hier betrachteten Konzentrationsbereich die RAFT-Polymerisationen keine homogenen Netzwerke ergaben und ebenfalls keine Abnahme der Inhomogenität mit steigender Monomerkonzentration beobachtet werden konnte.

Die Betrachtungen zur Homogenität der Netzwerke sind damit abgeschlossen. Im Folgenden sind noch die Werte für $\langle I(q) \rangle_E$ und $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ für alle Streuwinkel sowohl im Zustand nach der Synthese als auch im Quellungsgleichgewicht aufgeführt. Unabhängig vom Winkel ergaben sich dabei stets ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 27 Ensemblegemittelte Gesamtstreuintensität $\langle I(q) \rangle_E$ und relativer Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente für Gele im Herstellungszustand, die mit einer Monomerkonzentration von 12,9 wt%, 15,1 wt%, 17,3 wt% oder 19,6 wt% hergestellt wurden.

	$\theta = 50^\circ$		$\theta = 90^\circ$		$\theta = 130^\circ$	
	$\langle I(q) \rangle_E$ [kHz]	$\langle I_C(q) \rangle_E$ $/\langle I(q) \rangle_E$	$\langle I(q) \rangle_E$ [kHz]	$\langle I_C(q) \rangle_E$ $/\langle I(q) \rangle_E$	$\langle I(q) \rangle_E$ [kHz]	$\langle I_C(q) \rangle_E$ $/\langle I(q) \rangle_E$
RAFT G A0,04_a	162	–	162	–	179	–
RAFT G A0,04_b	346	0,65	323	0,65	393	0,71
RAFT G A0,04_c	355	0,69	358	0,70	354	0,70
RAFT G A0,04_d	328	0,73	309	0,76	312	0,73
RAFT G A0,05_a	538	0,72	503	0,75	538	0,74
RAFT G A0,05_b	387	0,72	395	0,74	464	0,77
RAFT G A0,05_c	476	0,76	509	0,81	515	0,80
RAFT G A0,05_d	331	0,77	332	0,76	390	0,80
Konv. G 0,01_a	184	0,53	178	0,54	224	0,59
Konv. G 0,01_b	142	0,49	161	0,56	179	0,56
Konv. G 0,01_c	161	0,43	161	0,47	182	0,51
Konv. G 0,01_d	122	0,48	125	0,50	129	0,53

Tabelle 28 Ensemblegemittelte Gesamtstreuintensität $\langle I(q) \rangle_E$ und relativer Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente für Gele im Quellungsgleichgewicht, die mit einer Monomerkonzentration von 12,9 wt%, 15,1 wt%, 17,3 wt% oder 19,6 wt% hergestellt wurden.

	$\theta = 50^\circ$		$\theta = 90^\circ$		$\theta = 130^\circ$	
	$\langle I(q) \rangle_E$	$\langle I_C(q) \rangle_E$	$\langle I(q) \rangle_E$	$\langle I_C(q) \rangle_E$	$\langle I(q) \rangle_E$	$\langle I_C(q) \rangle_E$
	[kHz]	/ $\langle I(q) \rangle_E$	[kHz]	/ $\langle I(q) \rangle_E$	[kHz]	/ $\langle I(q) \rangle_E$
RAFT G A0,04_a	–	–	–	–	–	–
RAFT G A0,04_b	673	0,79	645	0,79	636	0,80
RAFT G A0,04_c	655	0,78	678	0,82	642	0,81
RAFT G A0,04_d	419	0,80	411	0,79	407	0,78
RAFT G A0,05_a	826	0,84	854	0,83	985	0,83
RAFT G A0,05_b	758	0,81	710	0,80	839	0,82
RAFT G A0,05_c	687	0,81	650	0,84	683	0,86
RAFT G A0,05_d	542	0,83	428	0,79	491	0,81
Konv. G 0,01_a	494	0,77	416	0,77	464	0,79
Konv. G 0,01_b	309	0,76	297	0,75	331	0,74
Konv. G 0,01_c	407	0,74	402	0,79	378	0,77
Konv. G 0,01_d	281	0,76	261	0,74	327	0,79

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das von IDE und FUKUDA^[3,4] postulierte Modell zur Vernetzung bei einer RDRP zu überprüfen. Dieses Modell geht davon aus, dass kontrollierte radikalische Polymerisationen, aufgrund des gleichzeitigen, gleichmäßigen und häufig unterbrochenen Kettenwachstums, homogenere Netzwerke bilden.^[3–6] Zur Bestimmung der Homogenität wurden im Rahmen dieser Arbeit dynamische Lichtstreuungsmessungen (DLS) nach der ursprünglich von JOOSTEN et al. entwickelten, partiell heterodyne Methode vorgenommen.^[18] Als Maß diente der relative Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente am Streulicht.^[19,20] Er war umso größer, je inhomogener das Netzwerk war.

Als Mono- und Divinylmonomer wurden Methylmethacrylat (MMA) und Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) eingesetzt. Die Streuexperimente erforderten allerdings das Vorliegen nicht zu starrer Netzwerke. Aus diesem Grund wurden die Umsetzungen in Lösung und bei Konzentrationen um 20 wt% durchgeführt. Ferner war es notwendig ein Lösungsmittel zu wählen, dass einen vom Polymer verschiedenen Brechungsindex aufwies, um einen ausreichenden Kontrast in den Streuexperimenten zu gewährleisten. Als geeignet erwies sich γ -Butyrolacton (GBL), in welchem RAFT-Copolymerisationen von MMA und EGDMA unter Verwendung des Transferagens (2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat durchgeführt werden konnten. Umsetzungen mit diesem Transferagens in anderen Lösungsmitteln waren zuvor bereits in der Literatur publiziert worden.^[98] Das Lösungsmittel GBL bot noch den Vorteil eines geringen Dampfdrucks, was eine Verflüchtigung während der rheologischen Charakterisierung der Netzwerke verhinderte. Als konventioneller Initiator diente im Rahmen dieser Arbeit 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN).

Vor der Darstellung der Netzwerke wurden zunächst Synthesen ohne den Vernetzer EGDMA durchgeführt. Diese Darstellungen linearer Ketten belegten den kontrollierten Charakter des Kettenwachstums. Das Zahlenmittel der Molmassen wuchs linear mit zunehmendem Umsatz an. Lediglich im Bereich hoher Umsätze und langer Reaktionszeiten wurden bei Verwendung einer geringen Transferagensmenge Abweichungen festgestellt. Es ergaben sich dann kleinere Mittelwerte als es nach dem Verhältnis von Monomer und Transferagens zu erwarten gewesen wäre. Dies ließ sich auf den zum Ende der Umsetzung hin zunehmenden Einfluss des konventionellen Initiators zurückführen, was aber keine Beeinträchtigung für die Bildung eines homogenen Netzwerks darstellte. Darüber hinaus

wiesen die Molmassenverteilungen sehr geringe Polymolekularitätsindizes deutlich unterhalb von 1,5 auf. Ein Vergleich mit der konventionellen Polymerisation zeigte allerdings auch einen geringen Retardierungseffekt, die RAFT-Polymerisationen erfolgten etwas langsamer.

Die Synthesen der Gele teilten sich in zwei Abschnitte. Zunächst wurden nur Darstellungen unter Verwendung einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% durchgeführt, variiert wurden das molare Verhältnis des Transferagens zu den Vinylgruppen (von MMA und EGDMA) sowie die Menge des EGDMA. Ersteres Verhältnis betrug 1:200, 1:400 oder 1:600, zudem dienten konventionelle Polymerisationen als Vergleich. Der molare Anteil des EGDMA an der Gesamtmenge der Monomere lag im Bereich von $x(\text{EGDMA}) = 0,01 - 0,06$.

Im zweiten Abschnitt wurde dann die Monomerkonzentration verändert, nun wurden Umsetzungen mit 12,9 wt%, 15,1 wt% und 19,6 wt% vorgenommen. Die Variation der Konzentration erfolgte dabei durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittelvolumina, die Mengenverhältnisse der anderen Reaktionspartner blieben unbeeinflusst.

Charakterisiert wurden die Gele nicht nur mittels der DLS, sondern auch rheologisch und durch die Bestimmung des Quellungsgrades. In Übereinstimmung mit anderen Studien zur RDRP zeigten die mittels der RAFT-Polymerisation erhaltenen Netzwerke kleinere Moduln und quollen stärker auf.^[4,15,125,141,146–149] Dieses Verhalten wurde von einigen Autoren als Hinweis auf eine homogenere Struktur interpretiert.^[4,125,146,147] Die Abhängigkeit der Quellungsgrade und der aus der DLS erhaltenen Korrelationslängen von der molaren Netzkettendichte war aber unabhängig von der Polymerisationsmethode und der Transferagensmenge. Daher ließ sich das beobachtete Verhalten ausschließlich auf eine schlechtere Vernetzung während der RAFT-Polymerisationen und nicht auf eine homogenere Struktur der Netzwerke zurückführen. Quantitativ wurde dies durch die Bestimmung der Vernetzungseffizienz Ω , basierend auf den Schubmoduln im Herstellungszustand, belegt. Bei einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% lag Ω im Fall der RAFT-Polymerisationen in einem Bereich von ca. 0,04 – 0,30, wobei eine Zunahme mit steigender Vernetzer- und abnehmender Transferagensmenge beobachtet wurde. Bei den konventionellen Umsetzungen ergaben sich hingegen Werte zwischen 0,35 und 0,40. Dies deutete darauf hin, dass in ersterem Fall mehr Defekte in der Netzwerkstruktur vorlagen. Erklärbar war dieser Unterschied mit dem Einfluss der Primärkettenlänge, welche mit steigender Transferagenskonzentration abnahm. Als Folge dessen entstanden mehr lose Kettenenden, wie es auch bereits LIU et al.^[141] beschrieben, und es lag eine hohe Solfraktion vor. Letztere konnte allerdings nur indirekt über die Absorption des Transferagens im Quellungsmittel

bestimmt werden. Sie befand sich bei einem molaren Verhältnis zu den Vinylgruppen von 1:200 in einem Bereich von 14 – 16%.

Unabhängig von dem Einfluss der Primärkettenlänge, musste die bei beiden Polymerisationsmethoden sehr geringe Vernetzungseffizienz noch eine weitere Ursache haben. Da mittels NIR-Spektroskopie der nahezu vollständige Umsatz der Vinylgruppen nachgewiesen worden war, konnte dies nur eine im hohen Ausmaß auftretende intramolekulare Cyclisierung sein. Aufgrund der guten Übereinstimmung mit der FLORY-STOCKMAYER-Theorie, wurde in vielen Publikationen angenommen, dass diese bei einer RDRP in deutlich geringerem Maße auftritt. Einige Untersuchungen zeigten aber bereits, dass sie mit zunehmender Verdünnung auch bei einer RDRP an immer größerer Bedeutung gewinnt.^[7,11,12,142,143] Besonders hervorzuheben ist eine Arbeit von ROSSELGONG und ARMES, in welcher der Umfang der intramolekularen Cyclisierung bei RAFT-Polymerisationen NMR-spektroskopisch bestimmt wurde.^[144] Bei einer MMA-Konzentration von 10 wt% erhielten sie einen 90%igen Anteil der intramolekularen Reaktion, bei 50 wt% nur einen 40%igen. Ein ähnliches Verhalten wurde auch im Rahmen dieser Arbeit festgestellt, ein Anstieg der Monomerkonzentration erhöhte die Vernetzungseffizienz bei beiden Polymerisationsmethoden deutlich. Die vor allem mit der Methode der Rheometrie erhaltenen Ergebnisse bestätigten somit die Erkenntnisse von ROSSELGONG und ARMES. Theoretisch wurde dieser Zusammenhang auch von WANG et al. beschrieben.^[145]

Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit galt allerdings der räumlichen Homogenität der Netzwerke, also der Fragestellung wie gleichmäßig die Knotenpunkte und damit das polymere Material innerhalb der Gele verteilt waren. Die Untersuchungen bei einer Monomerkonzentration von 17,3 wt% offenbarten hier zunächst im Herstellungszustand, in Übereinstimmung mit anderen Publikationen, eine Zunahme der Inhomogenität mit einer ansteigenden Menge des Vernetzers.^[18,121,135,165,166] Dies galt sowohl für die RAFT-Polymerisationen als auch für die konventionellen Umsetzungen. Es zeigte sich weiterhin, dass mit zunehmender Transferagensmenge, bei ansonsten gleicher Zusammensetzung der Ausgangslösung, scheinbar homogenere Netzwerke erhalten wurden. Dieses Verhalten ließ sich aber ausschließlich auf die ineffizientere Vernetzung bei den RAFT-Polymerisationen zurückzuführen. Betrachtete man $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ in Abhängigkeit von der Netzkettendichte bzw. dem Modul, wurden also gleiche makroskopische Eigenschaften der Gele vorausgesetzt, konnte kein Unterschied zwischen den konventionell hergestellten Gelen und jenen, die mit einer geringen Transferagensmenge ($[\text{Transferagens}]:[\text{Vinylgruppen}] = 1:400$ oder $1:600$) erhalten wurden, beobachtet werden. Bei einer höheren Transferagensmenge ($1:200$) schienen

sogar inhomogenere Netzwerke zu entstehen, $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ war in diesem Fall im Herstellungszustand bei gleicher Netzkettendichte geringfügig größer. Im Quellungsgleichgewicht zeigte sich dagegen überhaupt keine Abhängigkeit von der Polymerisationsmethode oder der Transferagensmenge, ebenso war der Anstieg von $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ mit zunehmender Netzkettendichte nur noch sehr schwach ausgeprägt. Des Weiteren wurde sowohl im Herstellungszustand als auch im Quellungsgleichgewicht kein Einfluss der eingesetzten Monomerkonzentration auf die Homogenität festgestellt.

Als zentrales Ergebnis der vorliegenden Arbeit lässt sich deshalb ableiten, dass eine RAFT-Polymerisation, im Vergleich zur konventionellen Umsetzung, zumindest in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich, keine homogenen Netzwerke bildet. Sie führt lediglich zu einer geringeren Vernetzungseffizienz, also zur Bildung einer kleineren Anzahl an Netzketten und Knotenpunkten, was die Inhomogenität scheinbar herabsetzt, wenn nur die Zusammensetzung der Ausgangslösung betrachtet wird. Dieser Einfluss der Netzkettendichte ist allgemein bekannt,^[18,121,135,165,166] so hat auch eine Verringerung der Vernetzermenge die gleiche Auswirkung auf die Inhomogenität. Der RAFT-Mechanismus an sich, also das gleichzeitige, gleichmäßige, langsame Wachstum aller Ketten, scheint jedoch nicht zur Bildung homogenerer Netzwerke zu führen. Dies steht im Widerspruch zu dem oft beschriebenen Modell der Vernetzung bei einer RDRP, stimmt aber mit einigen anderen Studien überein, deren Ergebnisse die gleiche Schlussfolgerung zuließen.^[13,16,141] Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass die oft als Beweis für die höhere Homogenität herangezogene, gute Übereinstimmung mit der FLORY-STOCKMAYER-Theorie die Vernetzungsreaktion nur bis zur Gelbildung betrachtet. Ein großer Teil der Netzketten wird aber erst nach dem Erreichen des Gelpunktes gebildet. Wie bereits HENKEL und VANA anführten, kann das Transferagens eine mögliche homogenisierende Wirkung aber vor allem im Solzustand, also vor Erreichen des Gelpunktes, ausüben.^[125] Der Vergleich mit der FLORY-STOCKMAYER-Theorie ist deshalb möglicherweise nicht geeignet, um Aussagen zur Homogenität der am Ende der Umsetzung erhaltenen Netzwerke zu treffen. Auch SCOTT et al. beurteilten diese Argumentation bereits kritisch.^[13]

Die im Rahmen dieser Arbeit für eine RAFT-Polymerisation erhaltenen Ergebnisse sollten sich, aufgrund des verwandten Mechanismus, auch auf andere Arten einer RDRP übertragen lassen. Anzumerken ist jedoch, dass sie zunächst nur für Ausgangslösungen mit relativ geringen Monomerkonzentrationen gelten. Intramolekulare Cyclisierung tritt in diesem Konzentrationsbereich, auch bei einer RDRP, in erheblichem Maße auf. Es ist daher nicht auszuschließen, dass mit konzentrierteren Lösungen homogenere Netzwerke erhalten werden

können. In dem hier betrachteten Bereich konnte allerdings keine Konzentrationsabhängigkeit festgestellt werden, obwohl die Vernetzungseffizienz deutlich anstieg. Zudem kamen einige Studien, welche Substanzpolymerisationen betrachteten, mittels dynamisch-mechanischer Analysen ebenfalls zu der Erkenntnis, dass keine homogenen Netzwerke mit einer RDRP gebildet werden.^[13,16]

Soweit bekannt, stellen die vorliegende Arbeit und die entsprechende Veröffentlichung in der Fachzeitschrift *Polymer*^[21] die ersten Publikationen dar, in denen die partiell heterodyne Lichtstreuungsmethode dazu verwendet wurde, die Homogenität eines mittels einer RDRP dargestellten Gels zu bestimmen. Diese Methode bietet den Vorteil, dass sie mit dem relativen Anteil $\langle I_C(q) \rangle_E / \langle I(q) \rangle_E$ der statischen Komponente am Streulicht ein einfaches Maß für die Inhomogenität der Netzwerke zur Verfügung stellt und darüber hinaus den kooperativen Diffusionskoeffizienten D_{HT} bzw. die Korrelationslänge ξ ergibt. Sie wurde auch bereits zur Beurteilung der Homogenität anderer Netzwerke, wie beispielsweise solcher, die mittels einer Thiol-En-Polymerisation erhalten wurden, verwendet.^[19,20] Durch die beschriebene Kombination der DLS-Ergebnisse mit den Resultaten der Rheometrie können zudem noch tiefergehende Erkenntnisse bezüglich der Netzwerkstruktur erhalten werden.

Zukünftige Studien sollten die Betrachtungen auf konzentriertere Lösungen ausdehnen. Um nicht zu steife Netzwerke zu erhalten, müsste dann ein anderes Monovinyl-/Divinylmonomerpaar gewählt werden. Möglicherweise Netzwerke basierend auf Butylacrylat, wie sie von HENKEL und VANA dargestellt wurden.^[125]

6 Anhang: Bestimmung des Kohärenzfaktors β

In Kapitel 3.2.2.4 wurde erläutert, dass für die Auswertung der DLS-Messungen nach der partiell heterodyn Methode die Kenntnis des gerätespezifischen Kohärenzfaktors β nicht erforderlich ist. Die Bestimmung des apparenten Diffusionskoeffizienten D_A erfolgt hier aus der von β unabhängigen Anfangssteigung des Logarithmus der Autokorrelationsfunktion $g_T^{(2)}(\tau) - 1$. Jedoch ist es möglich, β aus den erhaltenen Ergebnissen zu berechnen. Dies wird im Folgenden für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Goniometer demonstriert, um so die Zuverlässigkeit der Datenanalyse nach der partiell heterodyn Methode zu unterstreichen. Die verwendete Vorgehensweise wurde ausführlich von SHIBAYAMA et al. beschrieben.^[135]

Aus der fluktuierenden Komponente des Streulichts $\langle I_F(q) \rangle_T$ lässt sich zunächst die Amplitude σ_I^2 der Autokorrelationsfunktion für jede Probenposition nach Gleichung (93) berechnen. Diese Amplitude ist mit der tatsächlich beobachteten $\sigma_{I,obs}^2$ entsprechend den Gleichungen (99) und (100) über den Kohärenzfaktor β verknüpft.^[135]

$$\sigma_{I,obs}^2 = \beta \cdot \sigma_I^2 = \beta \cdot \left[1 - \left(\frac{\langle I_F(q) \rangle_T}{\langle I(q) \rangle_T} - 1 \right)^2 \right] \quad (112)$$

Ein Fit der experimentellen Daten an Gleichung (112) ergibt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate den Kohärenzfaktor β . Diese Analyse wurde exemplarisch für den Ansatz RAFT G A0,03_c im Zustand nach der Synthese und für den Streuwinkel $\theta = 90^\circ$ durchgeführt. Es ergab sich ein Wert von $\beta = 0,34$. Erwartet wurde ein Faktor von $\beta = 0,33$, da das Goniometer eine faseroptische Detektionseinheit mit 3-Moden-Detektion verwendete. Der experimentell erhaltene Wert gibt die gerätespezifischen Besonderheiten des Messaufbaus also sehr gut wieder. Bereits früher war für das verwendete Goniometer mit einer Polystyrolatexsuspension ein Wert von $\beta = 0,36 \pm 0,01$ ermittelt worden.^[124]

Der sich mit $\beta = 0,34$ ergebende funktionale Zusammenhang nach Gleichung (112) ist in Abbildung 56 zusammen mit den experimentellen Werten für $\sigma_{I,obs}^2$ dargestellt.

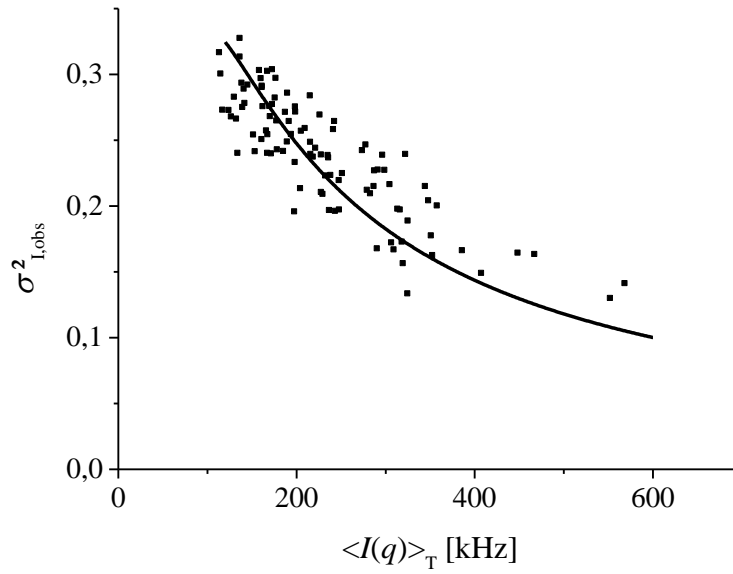


Abbildung 56 Bestimmung des Kohärenzfaktors β am Beispiel des Ansatzes RAFT G A0,03_c im Herstellungszustand und bei einem Streuwinkel von $\theta = 90^\circ$. Die dargestellte Kurve mit $\beta = 0,34$ und $\langle I_F(q) \rangle_T = 97 \text{ kHz}$ beschreibt entsprechend Gleichung (112) die experimentellen Daten am besten. $\langle I_F(q) \rangle_T$ war zuvor nach der partiell heterodyn Methode bestimmt worden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. D. Jenkins, R. G. Jones, G. Moad, *Pure and Applied Chemistry* **2010**, 82, 483.
- [2] K. Matyjaszewski, "Radical polymerization"; in: K. Matyjaszewski; A. H. E. Müller (Hrsg.), *Controlled and living polymerizations*, Weinheim, Wiley-VCH **2009**, S. 103 ff.
- [3] N. Ide, T. Fukuda, *Macromolecules* **1997**, 30, 4268.
- [4] N. Ide, T. Fukuda, *Macromolecules* **1999**, 32, 95.
- [5] A. R. Wang, S. Zhu, *Polym. Eng. Sci.* **2005**, 45, 720.
- [6] H. Gao, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, 40, 7763.
- [7] H. Gao, W. Li, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2008**, 41, 2335.
- [8] C. Jiang, Y. Shen, S. Zhu, D. Hunkeler, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, 39, 3780.
- [9] F. Isaure, P. A. G. Cormack, S. Graham, D. C. Sherrington, S. P. Armes, V. Bütün, *Chem. Commun. (Camb.)* **2004**, 1138.
- [10] I. Bannister, N. C. Billingham, S. P. Armes, S. P. Rannard, P. Findlay, *Macromolecules* **2006**, 39, 7483.
- [11] J. Rosselgong, S. P. Armes, W. Barton, D. Price, *Macromolecules* **2009**, 42, 5919.
- [12] J. Rosselgong, S. P. Armes, W. R. S. Barton, D. Price, *Macromolecules* **2010**, 43, 2145.
- [13] A. J. Scott, A. Nabifar, A. Penlidis, *Macromol. React. Eng.* **2014**, 8, 639.
- [14] Q. Yu, M. Zhou, Y. Ding, B. Jiang, S. Zhu, *Polymer* **2007**, 48, 7058.
- [15] Q. Yu, Y. Zhu, Y. Ding, S. Zhu, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 551.
- [16] D. Zhuo, Y. Ruan, X. Zhao, R. Ran, *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 121, 660.
- [17] T. Norisuye, T. Morinaga, Q. Tran-Cong-Miyata, A. Goto, T. Fukuda, M. Shibayama, *Polymer* **2005**, 46, 1982.
- [18] J. G. H. Joosten, J. L. McCarthy, P. N. Pusey, *Macromolecules* **1991**, 24, 6690.
- [19] S. Grube, *Dissertation: Characterisation of the homogeneity of thiol-ene hydrogels by light-scattering methods*, Clausthal-Zellerfeld **2012**.
- [20] S. Grube, W. Oppermann, *Macromolecules* **2013**, 46, 1948.
- [21] R. Scherf, L. S. Müller, D. Grosch, E. G. Hübner, W. Oppermann, *Polymer* **2015**, 58, 36.
- [22] H.-G. Elias, *Makromoleküle: Chemische Struktur und Synthesen*, 6. Auflage, Weinheim, Wiley-VCH **1999**.
- [23] K. Gehrke, R. Heering, M. D. Lechner, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 3. Auflage, Basel [u.a.], Birkhäuser **2003**.
- [24] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, Weinheim, VCH **1997**.

- [25] T. Otsu, M. Yoshida, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, 3, 127.
- [26] T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, 3, 133.
- [27] T. Otsu, T. Tazaki, *Polym. Bull.* **1986**, 16, 277.
- [28] a) D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, *Alkoxy-amines, useful as initiators*, AU3037884 (A) (**1985**); b) D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, *New polymerization process and polymers produced thereby*, EP 0 135 280 (A2) (**1985**); c) D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, *Polymerization process and polymers produced thereby*, US 4,581,429 (A) (**1986**).
- [29] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
- [30] G. Audran, P. Brémond, S. R. A. Marque, *Chem. Commun. (Camb.)* **2014**, 50, 7921.
- [31] B. B. Wayland, G. Poszmik, S. L. Mukerjee, M. Fryd, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7943.
- [32] a) J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614; b) K. Matyjaszewski, J.-S. Wang, *Co(polymers) and a novel polymerization process based on atom (or group) transfer radical polymerization*, US 5,763,548 (A) (**1998**).
- [33] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
- [34] a) J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, 31, 5559; b) T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymerization with living characteristics*, WO 98/01478 (A1) (**1998**).
- [35] a) P. Corpart, D. Charmot, T. Biadatti, S. Zard, D. Michelet, *Procede de synthese de polymeres a blocs*, FR 2 764 892 (A1) (**1998**); b) P. Corpart, D. Charmot, T. Biadatti, S. Zard, D. Michelet, *Method for block polymer synthesis by controlled radical polymerisation*, WO98/58974 (A1) (**1998**).
- [36] C. Barner-Kowollik, "Introduction"; in: C. Barner-Kowollik (Hrsg.), *Handbook of RAFT polymerization*, Weinheim, Wiley-VCH **2008**, S. 1 ff.
- [37] T. Otsu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 2121.
- [38] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3581.
- [39] R. Poli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 5058.
- [40] J. P. Bianchi, F. P. Price, B. H. Zimm, *J. Polym. Sci.* **1957**, 25, 27.
- [41] K. Horie, D. Mikulášová, *Makromol. Chem.* **1974**, 175, 2091.
- [42] D. Mikulášová, V. Chrástová, P. Citovický, K. Horie, *Makromol. Chem.* **1977**, 178, 429.

- [43] E. Bigdeli, R. W. Lenz, B. Oster, R. D. Lundberg, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 469.
- [44] M. Lee, Y. Minoura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, *74*, 1726.
- [45] M. Lee, T. Morigami, Y. Minoura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, *74*, 1738.
- [46] a) S. Penczek, G. Moad, *Pure and Applied Chemistry* **2008**, *80*, 2163; b) U. Jonas, P. Theato, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 9725.
- [47] F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1289.
- [48] W. A. Pryor, J. H. Coco, *Macromolecules* **1970**, *3*, 500.
- [49] M. Stickler, G. Meyerhoff, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 2729.
- [50] J. Szafko, W. Feist, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1637.
- [51] C. E. H. Bawn, S. F. Mellish, *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47*, 1216.
- [52] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer handbook*, 4. Auflage, New York, Wiley **1999**.
- [53] A. K. Serelis, D. H. Solomon, *Polym. Bull.* **1982**, *7*, 39.
- [54] G. Moad, D. H. Solomon, S. R. Johns, R. I. Willing, *Macromolecules* **1984**, *17*, 1094.
- [55] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, S. R. Johns, R. I. Willing, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1984**, *5*, 793.
- [56] G. Valiquette, N. A. Weir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1071.
- [57] J. Shen, Y. Tian, G. Wang, M. Yang, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 2669.
- [58] Y. K. Chong, J. Krstina, T. P. T. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256.
- [59] W. A. Pryor, T. R. Fiske, *Macromolecules* **1969**, *2*, 62.
- [60] N. G. Saha, U. S. Nandi, S. R. Palit, *J. Chem. Soc.* **1958**, 7.
- [61] G. Ayrey, A. C. Haynes, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 1463.
- [62] M. Buback, F. Günzler, G. T. Russell, P. Vana, *Macromolecules* **2009**, *42*, 652.
- [63] M. M. Alghamdi, G. T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1384.
- [64] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.
- [65] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2656.
- [66] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- [67] G. Moad, E. Rizzardo, D. H. Solomon, *Tetrahedron Letters* **1981**, *22*, 1165.
- [68] R. P. N. Veregin, M. K. Georges, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5316.
- [69] L. E. Allan, M. R. Perry, M. P. Shaver, *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 127.
- [70] B. B. Wayland, C.-H. Peng, X. Fu, Z. Lu, M. Fryd, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8219.

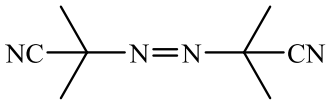
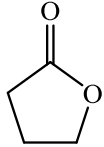
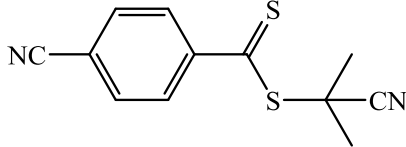
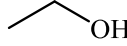
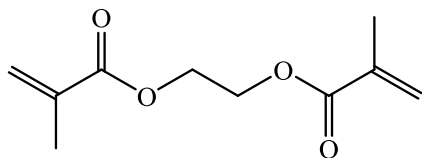
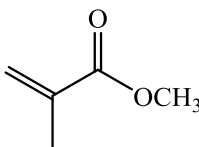
- [71] T. Otsu, M. Yoshida, A. Kuriyama, *Polym. Bull.* **1982**, 7, 45.
- [72] A. Kuriyama, T. Otsu, *Polym J* **1984**, 16, 511.
- [73] T. Higashimura, M. Kamigaito, M. Kato, T. Hasebe, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1993**, 26, 2670.
- [74] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie: Mit 24 Tabellen*, 23. Auflage, Stuttgart [u.a.], Hirzel **1998**.
- [75] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 674.
- [76] J. Xia, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, 31, 5958.
- [77] A. Ramakrishnan, R. Dhamodharan, *Macromolecules* **2003**, 36, 1039.
- [78] N. Bortolamei, A. A. Isse, V. B. Di Marco, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2010**, 43, 9257.
- [79] P. de Paoli, A. A. Isse, N. Bortolamei, A. Gennaro, *Chem. Commun. (Camb.)* **2011**, 47, 3580.
- [80] C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12762.
- [81] W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, 39, 39.
- [82] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, 103, 15309.
- [83] K. Matyjaszewski, S. Coca, S. G. Gaynor, M. Wei, B. E. Woodworth, *Macromolecules* **1997**, 30, 7348.
- [84] D. Konkolewicz, Y. Wang, P. Krys, M. Zhong, A. A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Polym. Chem.* **2014**, 5, 4396.
- [85] V. Percec, T. Guliashvili, J. S. Ladislaw, A. Wistrand, A. Stjerndahl, M. J. Sienkowska, M. J. Monteiro, S. Sahoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14156.
- [86] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10702.
- [87] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, 30, 4507.
- [88] J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, 30, 7697.
- [89] Y. Yutani, M. Tatemoto, *Process for preparing polymer*, EP 0 489 370 (A1) (**1992**).
- [90] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, J.-S. Wang, *Macromolecules* **1995**, 28, 2093.
- [91] S. G. Gaynor, J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, 28, 8051.
- [92] M. C. Iovu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, 36, 9346.
- [93] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2008**, 49, 1079.

- [94] J. Krstina, G. Moad, E. Rizzardo, C. L. Winzor, C. T. Berge, M. Fryd, *Macromolecules* **1995**, 28, 5381.
- [95] B. Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, 32, 2071.
- [96] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, 32, 6977.
- [97] M. Destarac, D. Charmot, X. Franck, S. Z. Zard, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1035.
- [98] M. Benaglia, E. Rizzardo, A. Alberti, M. Guerra, *Macromolecules* **2005**, 38, 3129.
- [99] D. Baskaran, A. H. E. Müller, "Anionic vinyl polymerization"; in: K. Matyjaszewski; A. H. E. Müller (Hrsg.), *Controlled and living polymerizations*, Weinheim, Wiley-VCH **2009**, S. 1 ff.
- [100] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer physics*, Oxford, New York, Oxford University Press **2003**.
- [101] B. Erman, J. E. Mark, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, 40, 351.
- [102] W. H. Carothers, *Chem. Rev.* **1931**, 8, 353.
- [103] W. H. Carothers, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 39.
- [104] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3083.
- [105] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3091.
- [106] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3096.
- [107] P. J. Flory, The George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University: *Principles of polymer chemistry*, Ithaca, Cornell University Press **1953**.
- [108] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 45.
- [109] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1944**, 12, 125.
- [110] D. Stauffer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, 72, 1354.
- [111] H. J. Herrmann, D. Stauffer, D. P. Landau, *J. Phys. A: Math. Gen.* **1983**, 16, 1221.
- [112] T. G. Mezger, *Coatings-Compendien: Das Rheologie-Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 2. Auflage, Hannover, Vincentz Network **2006**.
- [113] J. W. Goodwin, R. W. Hughes, *Rheology for chemists: An introduction*, 2. Auflage, Cambridge, RSC Publishing **2008**.
- [114] R. A. L. Jones, Oxford master series in condensed matter physics: *Soft condensed matter*, Oxford, New York, Oxford University Press **2002**.
- [115] W. Oppermann, S. Rose, G. Rehage, *Brit. Poly. J.* **1985**, 17, 175.
- [116] A. J. Staverman, *Adv. Polym. Sci.* **1982**, 44, 73.

- [117] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 5720.
- [118] H. J. Naghash, O. Okay, H. Yildirim, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 56, 477.
- [119] K. Dusek, W. Prins, *Adv. Polym. Sci.* **1969**, 6, 1.
- [120] F. Ikkai, M. Shibayama, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2005**, 43, 617.
- [121] M. Shibayama, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1.
- [122] J. Bastide, L. Leibler, *Macromolecules* **1988**, 21, 2647.
- [123] R. S. Stein, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1969**, 7, 657.
- [124] S. Dogu, W. Oppermann, *Soft Matter* **2012**, 8, 2705.
- [125] R. Henkel, P. Vana, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 182.
- [126] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Weinheim, Wiley-VCH **2001**.
- [127] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic light scattering: With applications to chemistry, biology, and physics*, Mineola, N.Y, Dover Publications **2000**.
- [128] R. Finsy, *Advances in Colloid and Interface Science* **1994**, 52, 79.
- [129] A. Lomakin, D. B. Teplow, G. B. Benedek, *Methods in Molecular Biology* **2005**, 299, 153.
- [130] M. Shibayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 1799.
- [131] M. Shibayama, T. Tanaka, *Adv. Polym. Sci.* **1993**, 109, 1.
- [132] L. G. B. Bremer, L. Deriemaeker, R. Finsy, E. Gelade, J. G. H. Joosten, *Langmuir* **1993**, 9, 2008.
- [133] G. C. Fletcher, J. I. Harnett, *Aust. J. Phys.* **1981**, 34, 575.
- [134] P. N. Pusey, W. van Megen, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1989**, 157, 705.
- [135] M. Shibayama, T. Norisuye, S. Nomura, *Macromolecules* **1996**, 29, 8746.
- [136] L. Fang, W. Brown, *Macromolecules* **1992**, 25, 6897.
- [137] T. Tanaka, L. O. Hocker, G. B. Benedek, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 5151.
- [138] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Ithaca, London, Cornell University Press **1979**.
- [139] D. B. Sellen, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1987**, 25, 699.
- [140] E. Jakeman, "Photon Correlation"; in: H. Z. Cummins; E. R. Pike (Hrsg.), *Photon correlation and light beating spectroscopy*, New York, London, Plenum Press **1974**, S. 75 ff.
- [141] Q. Liu, P. Zhang, A. Qing, Y. Lan, M. Lu, *Polymer* **2006**, 47, 2330.
- [142] P. Polanowski, J. K. Jeszka, W. Li, K. Matyjaszewski, *Polymer* **2011**, 52, 5092.

- [143] C.-D. Vo, J. Rosselgong, S. P. Armes, N. C. Billingham, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7119.
- [144] J. Rosselgong, S. P. Armes, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2731.
- [145] R. Wang, Y. Luo, B.-G. Li, S. Zhu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 85.
- [146] V. Crescenzi, M. Dentini, D. Bontempo, G. Masci, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1285.
- [147] S. G. Roy, U. Haldar, P. De, *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6*, 4233.
- [148] J. A. Yoon, C. Gayathri, R. R. Gil, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4791.
- [149] M. Roa-Luna, G. Jaramillo-Soto, P. V. Castañeda-Flores, E. Vivaldo-Lima, *Chem. Eng. Technol.* **2010**, *33*, 1893.
- [150] G. Moad, *Polym. Int.* **2015**, *64*, 15.
- [151] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 5. Auflage, Amsterdam, Boston [u.a.], Butterworth-Heinemann **2003**.
- [152] S. Beuermann, M. Buback, G. T. Russell, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2493.
- [153] S. Beuermann, M. Buback, C. Schmaltz, F.-D. Kuchta, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1209.
- [154] A. L. Spatorico, B. Coulter, *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1973**, *11*, 1139.
- [155] A. Rudin, Hoegy, Howard L. W., *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.* **1972**, *10*, 217.
- [156] Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1967**, *5*, 753.
- [157] H. L. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1987**, *16*, 165.
- [158] C. Mialkowski, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant, P. Willmann, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2002**, *34*, 1847.
- [159] Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4446.
- [160] A. Sidoruk, M. Buback, W. Meiser, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1738.
- [161] J. Gao, Y. Luo, R. Wang, B. Li, S. Zhu, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3098.
- [162] W. G. Gall, N. G. McCrum, *J. Polym. Sci.* **1961**, *50*, 489.
- [163] T. Mathuni, J.-I. Kim, S.-J. Park, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 89.
- [164] Y. Li, A. J. Ryan, S. P. Armes, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5577.
- [165] A. R. Kannurpatti, J. W. Anseth, C. N. Bowman, *Polymer* **1998**, *39*, 2507.
- [166] L. Rey, J. Duchet, J. Galy, H. Sautereau, D. Vouagner, L. Carrion, *Polymer* **2002**, *43*, 4375.

8 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Name	Strukturformel	CAS-Nummer	Hersteller, Reinheit, sonstige Angaben
2,2'-Azobis(isobutyronitril)		78-67-1	Fluka, $\geq 98\%$
γ -Butyrolacton		96-48-0	Acros, 99+%
(2'-Cyanoprop-2'-yl)-4-cyanodithiobenzoat		851729-48-1	Sigma-Aldrich, 98%
Ethanol		64-17-5	VWR, 99,8%
Ethylenglykoldimethacrylat		97-90-5	Sigma-Aldrich, 98%, 90 – 110 ppm 4-Methoxyphenol
Inhibitorremover für 1,4-Dihydroxybenzol und 4-Methoxyphenol	–	–	Sigma-Aldrich
Methylmethacrylat		80-62-6	Sigma-Aldrich, 99%, ≤ 30 ppm 4-Methoxy-phenol

9 Verzeichnis der verwendeten Symbole

a	Mark-Houwink-Exponent
a_{WA}	Steigung der Wegaufnehmerkalibration bei der experimentellen Bestimmung des Schubmoduls (siehe Abschnitt 3.2.2.3)
a_{KA}	Steigung der Kraftaufnehmerkalibration bei der experimentellen Bestimmung des Schubmoduls (siehe Abschnitt 3.2.2.3)
b	Kuhn-Länge (Abschnitt 2.2.3.1)
c	molare Konzentration
$c_{Vern.}$	molare Konzentration des Vernetzers
d	Anzahl der Ketten, die im Mittel durch Reaktionen zweier Radikale entstehen (siehe Abschnitt 2.1.2.5)
d_0	Durchmesser der zur Bestimmung des Moduls verwendeten Probe vor der Vorkompression (siehe Abschnitt 3.2.2.3)
f	Radikalausbeute (Abschnitt 2.1.1.1)
f	Funktionalität des Vernetzers (Abschnitt 2.2.2)
f_S	Frequenz der Scherdeformation (Abschnitt 2.2.3.4)
f_{uD}	Frequenz der uniaxialen Deformation
$g^{(1)}(\tau)$	normierte Feldautokorrelationsfunktion (dynamische Lichtstreuung)
$g^{(2)}(\tau)$	normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion (dynamische Lichtstreuung)
$g_T^{(2)}(\tau)$	zeitmittelte, normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion
k_a	SRMP und ATRP: Geschwindigkeitskonstante der Kettenreaktivierung
k_B	Boltzmannkonstante, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
k_{add}	RAFT-Polymerisation: Geschwindigkeitskonstante der Addition einer aktiven Kette an das niedermolekulare RAFT-Agens
k_{addP}	RAFT-Polymerisation: Geschwindigkeitskonstante der Addition einer aktiven Kette an das makromolekulare RAFT-Agens
k_{da}	SRMP und ATRP: Geschwindigkeitskonstante der Kettendesaktivierung
k_d	Geschwindigkeitskonstante der Radikalbildung durch den Zerfall eines konventionellen Initiators
\vec{k}_e	Wellenvektor des einfallenden Strahls bei der dynamischen Lichtstreuung
k_{ex}	Polymerisationen unter reversibler homolytischer Substitution: Geschwindigkeitskonstante des degenerativen Transfers
k_i	Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion

k_p	Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion
\vec{k}_s	Wellenvektor des gestreuten Strahls bei der dynamischen Lichtstreuung
k_t	Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs
k_{tc}	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion durch Kombination
k_{td}	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion durch Disproportionierung
$k_{tr,x}$	Geschwindigkeitskonstante der Kettenübertragung auf die Spezies x
k_β	RAFT-Polymerisation: Geschwindigkeitskonstante der Fragmentierung des Intermediates, das bei der Anlagerung einer aktiven Kette an das niedermolekulare RAFT-Agens entsteht, unter Bildung des Radikals R^\bullet (vgl. Schema 15)
l	Länge der zur Bestimmung des Moduls verwendeten Probe nach der Vorkompression (siehe Abschnitt 3.2.2.3)
l_0	Länge der zur Bestimmung des Moduls verwendeten Probe vor der Vorkompression (siehe Abschnitt 3.2.2.3)
l_x	Länge einer Probe in x-Richtung
$l_{x,0}$	Länge einer Probe in x-Richtung vor der Deformation
m	Masse
m_0	Masse des Gels im Herstellungszustand
m_{eq}	Masse des Gels im Quellungsgleichgewicht
m_{tr}	Masse des getrockneten Gels (ohne Lösungsmittel)
n	Gesamtzahl der Netzketten (Abschnitt 2.2.3.3)
n	Brechungsindex (Abschnitt 2.2.4.3)
n_D	Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 589 nm (Natrium-D-Linie)
\vec{q}	Streuvektor (Abschnitt 2.2.4.3)
q	Betrag des Streuvektors
q_m	relativer Gleichgewichtsquellungsgrad definiert über die Massen (Abschnitt 2.2.3.5)
q_v	relativer Gleichgewichtsquellungsgrad definiert über die Volumina (Abschnitt 2.2.3.5)
r_h	hydrodynamischer Radius
\vec{s}	Strecke, um die eine Feder gedehnt wird (Abschnitt 2.2.3.1)
s	Verschiebung der oberen Platte des Rheometers (siehe Abschnitt 3.2.2.3)
s_0	Amplitude der Verschiebung der oberen Platte bei der dynamischen, uniaxialen Deformation einer Probe zur Bestimmung des Moduls (siehe Abschnitt 3.2.2.3)

t	Zeit
u	Umsatz
$w(\text{MMA})$	Massenanteil des Methylmethacrylats in der Reaktionslösung
$w_0(\text{MMA})$	Massenanteil des Methylmethacrylats in der Reaktionslösung vor Beginn der Umsetzung
w_i	Massenanteil der Ketten mit der Länge i
$x(\text{EGDMA})$	Stoffmengenanteil des Ethylenglykoldimethacrylats bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere (siehe Abschnitt 3.2.1)
x_i	Stoffmengenanteil der Ketten mit der Länge i
A	Querschnittsfläche (Abschnitt 2.2.3.2)
ΔA	Änderung der freien Energie (Abschnitt 2.2.3.3)
$C_{\text{tr},x}$	Übertragungskonstante für den Kettentransfer auf die Spezies x
D	Federkonstante (Abschnitt 2.2.3.1)
D	Diffusionskoeffizient (Abschnitt 2.2.4.3)
D_A	scheinbarer Diffusionskoeffizient, welcher die Dynamik eines Gels beschrieb, wenn es ein ergodisches Medium wäre
D_{HT}	Diffusionskoeffizient der Relaxationen in einem Gel nach der partiell heterodyn Methode
$D_{\text{HT},0}$	Diffusionskoeffizient D_{HT} im Herstellungszustand der Gele
$D_{\text{HT},\text{eq}}$	Diffusionskoeffizient D_{HT} im Quellungsgleichgewicht der Gele
E	Elastizitätsmodul (engl. Young's modulus) (Abschnitt 2.2.3.2)
E^*	komplexer Elastizitätsmodul
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
E_{app}	scheinbarer Elastizitätsmodul eines Polymernetzwerks, bestimmt in Abhängigkeit von der vorliegenden Deformation
$E(q, t)$	Amplitude des elektrischen Feldes des beobachteten Streulichts (siehe 2.2.4.3)
$E^*(q, t)$	komplex konjugierte Funktion zu $E(q, t)$
$E_C(q, t)$	statische, zeitunabhängige Komponente der Amplitude des elektrischen Streufeldes
$E_F(q)$	fluktuierende, zeitabhängige Komponente der Amplitude des elektrischen Streufeldes

\vec{F}	Kraftvektor
F	Betrag der Kraft
F_0	Amplitude der Kraft bei der dynamischen, uniaxialen Deformation der Probe zur Bestimmung des Moduls (siehe Abschnitt 3.2.2.3)
G	Schub- oder Schermodul
G^*	komplexer Schubmodul (Oszillationsexperimente)
G'	Speichermodul (Oszillationsexperimente)
G''	Verlustmodul (Oszillationsexperimente)
G_0	Schubmodul im Herstellungszustand
G_{eq}	Schubmodul im Quellungsgleichgewicht
$G_{eq,th}$	aufgrund des Schubmoduls im Herstellungszustand und des relativen Quellungsgrades erwarteter Modul im Quellungsgleichgewicht
G_{GI}	Gleichgewichtsmodul
$G^{(1)}(\tau)$	Feldautokorrelationsfunktion (dynamische Lichtstreuung)
$G^{(2)}(\tau)$	Intensitätsautokorrelationsfunktion (dynamische Lichtstreuung)
$I(q, t)$	Intensität des beobachteten Streulichts
$I_C(q)$	statischer, zeitunabhängiger Teil der Intensität des Streulichts
$I_F(q, t)$	fluktuierender, zeitabhängiger Teil der Intensität des Streulichts
I_{LO}	Intensität des vom lokalen Oszillator gestreuten Lichts bei heterodyner Detektion
$I_m(q, t)$	detektierte Intensität des Streulichts in der DLS vor der Korrektur unter Berücksichtigung des Streuwinkels und der Einstellung des Dämpfungsreglers (siehe Abschnitt 3.2.2.4)
I_S	Intensität des an der Probe gestreuten Lichts bei heterodyner Detektion (siehe Abschnitt 2.2.4.3)
K	Kalibrierfaktor bei der rheologischen Bestimmung der Schubmoduln (siehe Abschnitt 3.2.2.3)
K_{ATRP}	Gleichgewichtskonstante des ATRP-Gleichgewichts (siehe Gleichung (14))
K_P	RAFT-Polymerisation: Gleichgewichtskonstante des Hauptgleichgewichts (siehe Gleichung (17))
K_{MH}	Mark-Houwink-Konstante
M	Molmasse
M_i	Molmasse der Ketten der Länge i
M_{Mon}	Molmasse des eingesetzten Monomers

M_n	Zahlenmittel der Molmasse
$M_{n,NK}$	Zahlenmittel der Molmasse der Netzketten in einem Polymernetzwerk
$M_{n,PK}$	Zahlenmittel der Molmasse der Primärketten
$M_{n,theo}$	RDRP: aus dem Ansatz berechnetes Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
$M_{w,PK}$	Gewichtsmittel der Molmasse der Primärketten
N	Zahl der Kuhn-Monomere (Abschnitt 2.2.3.1)
Q_m	Gleichgewichtsquellungsgrad definiert über die Massen
Q_V	Gleichgewichtsquellungsgrad definiert über die Volumina
\vec{R}	End-zu-End-Vektor einer Polymerkette
R_x	Komponente des End-zu-End-Vektors in x-Richtung
$R_{x,0}$	Komponente des End-zu-End-Vektors in x-Richtung vor der Deformation
$\langle R^2 \rangle$	mittlerer quadratischer End-zu-End-Abstand einer Polymerkette
$\langle R^2 \rangle_{NK}$	mittlerer quadratischer End-zu-End-Abstand der Netzketten
$\langle R_0^2 \rangle_{NK}$	mittlerer quadratischer End-zu-End-Abstand der Netzketten im Herstellungszustand vor dem Aufquellen
$\langle R^2 \rangle_{Ref}$	mittlerer quadratischer End-zu-End-Abstand einer freien Kette mit der gleichen Molmasse wie die Netzketten unter identischen Bedingungen
\mathcal{R}	universelle Gaskonstante, $\mathcal{R} = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
S	Entropie
S_0	Teil der Entropie einer idealen Kette, der ausschließlich von der Zahl der Kuhn-Monomere abhängt (Abschnitt 2.2.3.1)
T	Temperatur
U	elektrische Spannung
V	Volumen
V_0	Volumen des Gels im Herstellungszustand
V_{eq}	Volumen des Gels im Gleichgewichtsquellungszustand
V_{tr}	Volumen des getrockneten Gels (ohne Lösungsmittel)
X_n	Zahlenmittel des Polymerisationsgrades
$X_{n,PK}$	Zahlenmittel des Polymerisationsgrades der Primärketten
X_w	Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades
$X_{w,PK}$	Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades der Primärketten

Z	Amplitudenverhältnis der elektrischen Spannungssignale von Weg- und Kraftaufnehmer bei der Bestimmung des Schubmoduls (Abschnitt 3.2.2.3)
α	Wahrscheinlichkeit, dass eine von einem Verzweigungspunkt ausgehende Kette in einem weiteren Verzweigungspunkt endet
α_c	kritischer Wert der Wahrscheinlichkeit α für die Gelierung
β	räumlicher Kohärenzfaktor bei der dynamischen Lichtstreuung
γ	Scherdeformation (siehe Gleichung (28))
γ_0	Amplitude der Scherdeformation bei Oszillationsexperimenten
$\dot{\gamma}$	Scherrate
γ	Vernetzungsindex (Abschnitt 2.2.2)
γ_c	kritischer Wert des Vernetzungsindex für die Gelierung
δ	Phasenverschiebungswinkel
$\tan \delta$	Verlustfaktor
ε	uniaxiale Dehnung oder Kompression (siehe Gleichung (29))
η	Viskosität
$[\eta]$	Grenzviskosität
θ	Streuwinkel
λ	Verhältnis der Probenlängen nach und vor der Deformation, $\lambda = \lambda_x$ bei uniaxialer Deformation (siehe Abschnitt 2.2.3.3), $\lambda = \lambda_x = \lambda_y = \lambda_z$ bei gleichmäßigem Aufquellen der Probe (siehe Abschnitt 2.2.3.5)
$\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$	Verhältnis der Probenlängen nach und vor der Deformation bezogen auf die x-, y- bzw. z-Richtung
λ_{eq}	Verhältnis der Probenlängen im Quellungsgleichgewicht und im Herstellungszustand
λ	Wellenlänge (Abschnitt 2.2.4.3)
λ_e	Wellenlänge des einfallenden Strahls bei der dynamischen Lichtstreuung
λ_s	Wellenlänge des gestreuten Strahls bei der dynamischen Lichtstreuung
ν	kinetische Kettenlänge (Abschnitt 2.1.1.2)
ν	Anzahldichte der Netzketten
$\bar{\nu}$	molare Dichte der Netzketten
$\bar{\nu}_0$	molare Dichte der Netzketten im Herstellungszustand
$\bar{\nu}_{eff}$	molare Dichte der elastisch wirksamen Netzketten

$\bar{v}_{0,\text{eff}}$	molare Dichte der elastisch wirksamen Netzketten im Herstellungszustand
\bar{v}_{eq}	molare Dichte der Netzketten im Quellungsgleichgewicht
\bar{v}_{th}	anhand der eingesetzten Vernetzerkonzentration erwartete molare Dichte der elastisch wirksamen Netzketten
$\bar{v}_{0,\text{th}}$	anhand der eingesetzten Vernetzerkonzentration erwartete molare Dichte der elastisch wirksamen Netzketten im Herstellungszustand
ξ	Korrelationslänge
ξ_0	Korrelationslänge im Herstellungszustand
ρ	Dichte
ρ_{LM}	Dichte des Lösungsmittels
ρ_{Pol}	Dichte des Polymers
σ	Spannung
σ_{S}	Schubspannung
$\sigma_{\text{S},0}$	Amplitude der Schubspannung bei Oszillationsexperimenten
σ_{uD}	Spannung bei der uniaxialen Dehnung oder Kompression
σ_{I}^2	Amplitude von $g^{(2)}(\tau) - 1$
$\sigma_{\text{I,obs}}^2$	aufgrund des Kohärenzfaktors tatsächlich beobachtete Amplitude von $g^{(2)}(\tau) - 1$
τ	Zeitdifferenz, nach der zwei Signale bei der dynamischen Lichtstreuung verglichen werden (siehe Abschnitt 2.2.4.3)
ψ	Messwert der Monitordiode bei der DLS, der sich aus der Dämpfung des Laserstrahls vor dem Einfall in die Probe ergibt
ω	Kreisfrequenz
Γ	charakteristische Abklingrate
Θ	Dämpfungsfaktor in der DLS, welcher sich aus dem mittleren Wert der Monitordiode $\langle\psi\rangle$ für eine Probenposition ergibt
Ω	Vernetzungseffizienz
Ω_{PKL}	theor. Vernetzungseffizienz, wenn nur der Einfluss der Primärkettenlänge betrachtet wird

\emptyset	Durchmesser eines runden Gefäßes
$ \dots $	Betrag
$\langle \dots \rangle$	Mittelwert
$\langle \dots \rangle_E$	Ensemblemittelwert (siehe Abschnitt 2.2.4.3)
$\langle \dots \rangle_T$	Zeitmittelwert (siehe Abschnitt 2.2.4.3)

10 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AIBN	2,2'- <u>A</u> zobis(isobu <u>t</u> ronitril)
AMRP	Aminoxyl-vermittelte radikalische Polymerisation, engl. <u>a</u> minoxyl- <u>m</u> ediated radical polymerization
ARGET	ARGET: Aktivatoren regeneriert durch Elektronentransfer, engl. <u>a</u> ctivators regenerated by <u>e</u> lectron <u>t</u> ransfer
ATRA	radikalische Additionsreaktion unter Atomtransfer, engl. <u>a</u> tom- <u>t</u> ransfer <u>r</u> adical <u>a</u> ddition
ATRP	radikalische Polymerisation unter Atomtransfer, engl. <u>a</u> tom- <u>t</u> ransfer <u>r</u> adical polymerization
BPO	Di <u>b</u> enzoyl <u>p</u> eroxid
bpy	Ligand: 2,2'- <u>B</u> ipyridin
BrPN	2- <u>B</u> rompropionitril
CMRP	Cobalt-vermittelte radikalische Polymerisation, engl. <u>c</u> obalt- <u>m</u> ediated <u>r</u> adical polymerization
DLS	<u>d</u> ynamische <u>L</u> icht <u>s</u> treuung
EGDMA	<u>E</u> thylenglykoldimeth <u>a</u> crylat
EtBrIB	<u>E</u> thyl-2- <u>b</u> romisobutyrat
GBL	γ - <u>B</u> utyrolacton
GPC	<u>G</u> elpermeations <u>c</u> hromatographie
HMTETA	1,1,4,7,10,10- <u>H</u> examethyltriethylentetraamin
ICAR	ICAR: Initiatoren für die kontinuierliche Aktivatorregenerierung, engl. <u>i</u> nitiators for <u>c</u> ontinuous <u>a</u> ctivator <u>r</u> egeneration
ISSET	innersphärischer Elektronentransfer, engl. <u>i</u> nn <u>e</u> r <u>s</u> phere <u>e</u> lectron <u>t</u> ransfer
IUPAC	<u>I</u> nternational <u>U</u> nion of <u>P</u> ure and <u>A</u> ppplied <u>C</u> hemistry
LDPE	Hochdruck-Polyethylen, engl. <u>L</u> ow- <u>d</u> ensity polyethy <u>e</u> ne
MADIX	Design von Makromolekülen durch den Austausch von Xanthaten, engl. <u>m</u> acromolecular <u>d</u> esign via the <u>i</u> nterchange of <u>x</u> anthat <u>e</u> s
MBriB	<u>M</u> ethyl-2- <u>b</u> romisobutyrat
Me ₆ TREN	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin
MMA	<u>M</u> ethyl <u>m</u> eth <u>a</u> crylat, Methacrylsäuremethylester
NIR	<u>N</u> ah <u>i</u> nfrarot

OMRP	metallorganisch-vermittelte radikalische Polymerisation, engl. <u>o</u> rganometallic- <u>m</u> ediated <u>r</u> adical <u>p</u> olymerization
OSET	außersphärischer Elektronentransfer, engl. <u>o</u> uter <u>s</u> phere <u>e</u> lectron <u>t</u> ransfer
PDI	Polymolekulariätsindex, engl. <u>p</u> oly <u>d</u> ispersity <u>i</u> ndex
PECl	1- <u>P</u> henyl <u>e</u> thyl <u>ch</u> lorid
PEI	1- <u>P</u> henyl <u>e</u> thyl <u>i</u> odid
PMMA	<u>P</u> oly <u>m</u> ethyl <u>m</u> eth <u>a</u> crylat
ppm	parts per million
PRE	„persistentes Radial“-Effekt, engl. <u>p</u> ersistent <u>r</u> adical <u>e</u> ffect
PS	<u>P</u> oly <u>s</u> trol
PTFE	<u>P</u> oly <u>t</u> etra <u>f</u> luore <u>t</u> hylene, Teflon
PVC	<u>P</u> oly <u>v</u> inyl <u>ch</u> lorid
RAFT-Pol.	reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation, engl. <u>r</u> eversible- <u>a</u> ddition- <u>f</u> ragmentation chain- <u>t</u> ransfer polymerization
RDRP	radikalische Polymerisation mit reversibler Desaktivierung, engl. <u>r</u> eversible <u>d</u> eactivation <u>r</u> adical <u>p</u> olymerization
SARA	SARA: zusätzlicher Aktivator und Reduktionsmittel, engl. <u>s</u> upplemental <u>a</u> ctivator and <u>r</u> educing <u>a</u> gent
SEC	Größenausschlusschromatographie, engl. <u>s</u> ize <u>e</u> xclusion <u>c</u> hromatography
SET-LRP	lebende radikalische Polymerisation mit Einzelelektronentransfer, engl. <u>s</u> ingle <u>e</u> lectron <u>t</u> ransfer <u>l</u> iving <u>r</u> adical <u>p</u> olymerization
SRMP	Radikalische Polymerisation vermittelt durch stabile Radikale, engl. <u>s</u> table- <u>r</u> adical- <u>m</u> ediated <u>p</u> olymerization
TEMPO	2,2,6,6- <u>T</u> etramethyl-piperdin-1- <u>o</u> xyl
THF	<u>T</u> etrahydrofuran
TMP	<u>T</u> etramesitylporphyrinato-Ligand
TPMA	<u>T</u> ris(2-pyridyl)methyl <u>a</u> min
wt%	Massenprozent

